



Les lanthanides dans les fluides géologiques :étude expérimentale des propriétés thermodynamiques standard et des solubilités.

Emilie Pourtier

► To cite this version:

Emilie Pourtier. Les lanthanides dans les fluides géologiques :étude expérimentale des propriétés thermodynamiques standard et des solubilités.. Géochimie. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2006. Français. NNT: . tel-00133813

HAL Id: tel-00133813

<https://theses.hal.science/tel-00133813>

Submitted on 27 Feb 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'Ordre : D.U. 1695

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL
U.F.R. Sciences et Technologies

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N°: 504

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ
Spécialité : Chimie-Physique, Géochimie

Par **POURTIER Emilie**
Diplômée d'Etudes Approfondies de Sciences de la Terre

**LES LANTHANIDES DANS LES FLUIDES GÉOLOGIQUE : ÉTUDE
EXPÉRIMENTALE DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES
STANDARD ET DES SOLUBILITÉS.**

Soutenue publiquement le 23 novembre 2006, devant la commission d'examen.

| | | |
|-------------|--|--------------------|
| C. PIN | Directeur de Recherche au CNRS, Clermont-F ^d | Président |
| J. JOSE | Professeur, Université Claude Bernard, Lyon I | Rapporteur |
| J.M. MONTEL | Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse III | Rapporteur |
| L. RICHARD | Maître de Conférences, Université Henri Poincaré, Nancy I | Examineur |
| V. MAJER | Directeur de Recherche au CNRS, Clermont-F ^d | Directeur de thèse |
| F. GIBERT | Maître de Conférences, Université Blaise Pascal, Clermont-F ^d | Directeur de thèse |

Numéro d'Ordre : D.U. 1695

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL
U.F.R. Sciences et Technologies

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N°: 504

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ
Spécialité : Chimie-Physique, Géochimie

Par **POURTIER Emilie**
Diplômée d'Etudes Approfondies de Sciences de la Terre

**LES LANTHANIDES DANS LES FLUIDES GÉOLOGIQUE : ÉTUDE
EXPÉRIMENTALE DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES
STANDARD ET DES SOLUBILITÉS.**

Soutenue publiquement le 23 novembre 2006, devant la commission d'examen.

| | | |
|-------------|--|--------------------|
| C. PIN | Directeur de Recherche au CNRS, Clermont-F ^d | Président |
| J. JOSE | Professeur, Université Claude Bernard, Lyon I | Rapporteur |
| J.M. MONTEL | Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse III | Rapporteur |
| L. RICHARD | Maître de Conférences, Université Henri Poincaré, Nancy I | Examineur |
| V. MAJER | Directeur de Recherche au CNRS, Clermont-F ^d | Directeur de thèse |
| F. GIBERT | Maître de Conférences, Université Blaise Pascal, Clermont-F ^d | Directeur de thèse |

La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.

La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.

Albert Einstein

En essayant continuellement on finit par réussir. Donc :

plus ç a rate, plus on a de chances que ç a marche.

Devise Shadok (J. Rouxel)

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de deux laboratoires de l'université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, associés au C.N.R.S. : le Laboratoire de Thermodynamique des Solutions et des Polymères (L.T.S.P., U.M.R. 6003) et le Laboratoire Magma et Volcans (L.M.V., U.M.R. 6524).

Je remercie mes directeurs de thèse, Vladimir Mayer, Directeur de Recherches au C.N.R.S. et François Gibert, Maîtres de Conférences à l'U.B.P., pour m'avoir fait confiance tout au long de ce projet, et surtout pour leur encadrement scientifique qui a permis de donner encore plus de valeur à l'ensemble de ce travail.

J'adresse tout particulièrement mes remerciements à Karine Ballerat-Busserolles, Ingénieur de Recherche au C.N.R.S. et à Jean-Luc Devidal, Ingénieur d'Etudes au C.N.R.S., pour leur aide et conseils quotidiens, leur disponibilité et leur patience à mon égard.

Ma gratitude va aussi aux membres du jury, les Professeurs Jacques Jose de l'université Claude Bernard à Lyon et Jean-Marc Montel de l'université Paul Sabatier à Toulouse qui ont accepté d'être rapporteurs de ma thèse ; ainsi que Christian Pin Directeur de Recherches au C.N.R.S. et Laurent Richard Maître de Conférences de l'université Henri Poincaré, à Nancy qui ont été examinateurs. Leurs remarques et suggestions ont amélioré la qualité de ce manuscrit.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Professeur Everett L. Shock pour m'avoir accueilli dans son laboratoire G.E.O.P.I.G., à Tempe (Arizona, USA).

Je ne voudrais pas oublier de mentionner l'aide ponctuelle apportée par Mirek Censky et Rémi Pannier qui lors de leurs stages, respectivement de post-doc et de D.U.T., au L.T.S.P. ont effectué des travaux qui furent bénéfiques dans le cadre de ce projet.

Je voudrais remercier les Ingénieurs d'Etude et les Techniciens qui ont contribué à la bonne réalisation de ce travail expérimental : Nicole Nenot, pour la mise à disposition du titreur automatique, Chantal Bosq et Karine David pour leur aide en géochimie, Delphine Audlair-Aubierge et Eric Brut pour le bon fonctionnement du spectromètre de masse CAMECA.

Au cours de ma thèse, j'ai eu la chance et le plaisir d'être vacataire en géologie, puis A.T.E.R en chimie. Je me suis réellement sentie intégrée parmi les enseignants et tiens à les en remercier.

Je remercie tous les membres permanents des deux laboratoires pour leur accueil et leur bonne humeur, en particulier Pierre-Jean G, Nathalie B.-C., Tahar H., Laure P. et Papi Faure.

Je voudrais également remercier celui qui m'a donné le goût pour la recherche (en Maîtrise, puis en D.E.A) et m'a permis finalement de réaliser cette thèse, Alain Demant, Professeur à l'université d'Aix-Marseille III.

Il m'est évidemment impossible de terminer sans mentionner les étudiants de D.E.A, les thésards, A.T.E.R et autres post-doc des laboratoires de chimie et de géologie qui m'ont permis d'évoluer dans une bonne ambiance. En chimie : Johann J., Myriam et les filles, Diana K.; Aziz G., Nadia et leur fille ; Milan B. ; Florent G. ; Julien P. ; Johnny D. ; Hugues A. et en Géologie : Estelle A. et Anthony ; Julie P. ; Etienne M. ; Delphine D. et Élise ; Perrine P., Rachid et Naofel; Séverine J. et Cyrille; Vinciane D. ; Séverine M. ; Erwan P. ; Yvonne S. et Sébastien ; Marc-Alban M. Merci aux anciens de géologie qui m'ont accueilli dans leur bureau, Emmanuelle C., Yvan F. et Anthony F., puis à ceux qui les ont succédés, Carolina S., Nicolas C, Erwan M. et Sylvana H. Enfin, bonne chance aux nouveaux thésards de notre bureau, en particulier Lydie-Sarah G.

Je ne manquerai pas à la tradition qui veut de remercier finalement sa famille : merci à mes parents Marie-Catherine et Marc et à mon frère Julien , qui m'ont toujours fait confiance depuis le début de mes études universitaires (1995), m'ont encouragé et accompagné dans mon petit tour de France ! Besançon, Strasbourg, Marseille, Grenoble et Clermont-F^d terminus ! Merci plus largement à mes oncles et tantes, cousins et cousines. Enfin, ces cinq années de thèse n'auraient pas été possible sans le soutien, l'aide et l'amour quotidien de celui qui partage ma vie, Idriss : Merci. Enfin, je réserverai mes derniers remerciements pour mon petit Cœur, Samuel, qui a partagé au plus près de moi la rédaction de ce manuscrit !

SOMMAIRE

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION GÉNÉRALE | 1 |
| LES CATIONS LANTHANIDES | 5 |
| Généralités | 5 |
| « Terres Rares », un terme impropre..... | 6 |
| Classification des Terres Rares..... | 6 |
| Propriétés chimiques des Terres Rares | 7 |
| Configuration électronique | 7 |
| Autres propriétés | 8 |
| Intérêts de l'étude des lanthanides | 9 |
| En physico-chimie et en géochimie fondamentale..... | 10 |
| Confinement des déchets nucléaires | 11 |
| PARTIE I : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES STANDARD | 13 |
| CHAPITRE I.1: GRANDEURS ET RELATIONS THERMODYNAMIQUES | 15 |
| I.1.1. Caractérisation d'une solution..... | 15 |
| I.1.2. Propriétés molaires dérivées | 16 |
| I.1.2.1. Les propriétés molaires partielles \bar{X} et apparentes X^ϕ | 16 |
| I.1.2.2. Les propriétés molaires standard X^0 et d'excès X^E | 17 |
| I.1.2.3. Calcul des propriétés molaires apparentes à partir des données expérimentales..... | 18 |
| I.1.3. Propriétés conventionnelles X_{conv}^0 dans des systèmes ioniques | 19 |
| I.1.4. Propriétés standard d'un soluté au voisinage du point critique de l'eau..... | 20 |
| CHAPITRE I.2: MODÈLES DE CORRÉLATION | 23 |
| I.2.1. Propriétés d'excès (interaction soluté-soluté) : modèle de Pitzer | 23 |
| I.2.1.1. Théorie de Debye-Hückel..... | 23 |
| I.2.1.2. Fonction de Gibbs d'excès et propriétés dérivées..... | 24 |
| Conclusion | 26 |
| I.2.2. Propriétés standard (interaction soluté-solvant) : modèle H.K.F..... | 26 |
| I.2.2.1. Équation de Born (<i>solvatation</i>)..... | 27 |
| I.2.2.2. Partie empirique (<i>non-solvatation</i>) | 28 |
| I.2.2.3. Expression des grandeurs molaires standard..... | 29 |
| Conclusion | 30 |
| CHAPITRE I.3: APERÇU DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES ET STRATÉGIE EXPÉRIMENTALE ADOPTÉE..... | 31 |
| I.3.1. Inventaire - Historique | 31 |
| I.3.2. Comparaison des différentes données expérimentales | 36 |
| I.3.2.1. Volumes molaires standard | 37 |
| I.3.2.2. Capacités calorifiques molaires standard..... | 46 |
| I.3.3. Stratégie de l'étude expérimentale | 55 |

| | |
|---|------------|
| CHAPITRE I.4: PRÉPARATION DES SOLUTIONS..... | 59 |
| I.4.1. Solutions d'acide triflique..... | 59 |
| I.4.1.1. Généralités..... | 59 |
| I.4.1.2. Préparation des solutions..... | 59 |
| I.4.2. Solutions de triflate de sodium..... | 61 |
| I.4.3. Solutions de triflates de lanthanides..... | 61 |
| I.4.3.1. Synthèse..... | 61 |
| I.4.3.2. Préparation des solutions..... | 62 |
| I.4.4. Solutions de chlorure de sodium..... | 66 |
| I.4.5. Considérations sur la décomposition thermique des solutions..... | 66 |
| CHAPITRE I.5: DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MODE OPÉRATOIRE..... | 69 |
| I.5.1. Aperçu des techniques expérimentales..... | 69 |
| I.5.1.1. Techniques type batch..... | 69 |
| I.5.1.2. Techniques type flow..... | 71 |
| I.5.2. Densimétrie à tube vibrant et à écoulement <i>HT / Hp</i> | 72 |
| I.5.2.1. Système d'écoulement et contrôle de la pression..... | 72 |
| I.5.2.2. Contrôle et ajustement de la température..... | 74 |
| I.5.2.3. Le tube vibrant..... | 76 |
| I.5.2.4. Acquisition des données expérimentales..... | 78 |
| I.5.2.5. Procédure de mesure et étalonnage du densimètre <i>HT / Hp</i> | 79 |
| I.5.3. Calorimétrie à écoulement <i>HT / Hp</i> | 81 |
| I.5.3.1. Système d'écoulement..... | 82 |
| I.5.3.2. Contrôle et ajustement de la température..... | 82 |
| I.5.3.3. L'unité calorimétrique..... | 84 |
| I.5.3.4. Acquisition des données expérimentales..... | 86 |
| I.5.3.5. Procédure de mesure et « étalonnage » du calorimètre <i>HT / Hp</i> | 88 |
| CHAPITRE I.6: MESURES DE DENSITÉ ET DÉTERMINATION DES VOLUMES MOLAIRES APPARENTS ET STANDARD..... | 93 |
| I.6.1. Électrolytes symétriques (1:1) : HCF_3SO_3 et $NaCF_3SO_3$ | 93 |
| I.6.1.1. Résultats expérimentaux..... | 93 |
| I.6.1.2. Corrélation et extrapolation à l'aide du modèle de Pitzer..... | 101 |
| I.6.1.3. Corrélation à l'aide du modèle H.K.F..... | 107 |
| I.6.1.4. Volumes standard de l'anion triflate..... | 109 |
| I.6.2. Électrolytes asymétriques (3:1) : $Ln(CF_3SO_3)_3$ | 113 |
| I.6.2.1. Résultats expérimentaux, corrélation et extrapolation..... | 113 |
| I.6.2.2. Corrélation à l'aide du modèle H.K.F..... | 128 |
| I.6.3. Évolution de la densité du ternaire $Ln(CF_3SO_3)_3(aq) + HCF_3SO_3(aq)$ en fonction de la teneur en acide triflique..... | 131 |
| CHAPITRE I.7: MESURES DE CAPACITÉS CALORIFIQUES ET DÉTERMINATION DES CAPACITÉS CALORIFIQUES MOLAIRES APPARENTES ET STANDARD..... | 135 |
| I.7.1. Électrolytes symétriques (1:1) : HCF_3SO_3 et $NaCF_3SO_3$ | 135 |
| I.7.1.1. Résultats expérimentaux..... | 135 |
| I.7.1.2. Corrélation et extrapolation à l'aide du modèle de Pitzer..... | 142 |
| I.7.1.3. Corrélation à l'aide du modèle H.K.F..... | 147 |
| I.7.1.4. Capacités calorifiques standard de l'anion triflate..... | 148 |
| I.7.2. Électrolytes asymétriques (3:1) : $Ln(CF_3SO_3)_3$ | 151 |
| I.7.2.1. Résultats expérimentaux, corrélation et extrapolation..... | 152 |
| I.7.2.2. Corrélation à l'aide du modèle H.K.F..... | 165 |

| | |
|---|----------------|
| CONCLUSIONS DE LA PARTIE I..... | 169 |
| Acide triflique et triflate de sodium | 169 |
| Triflates de lanthanides | 170 |
| PARTIE II : ÉTUDE DE LA SOLUBILITÉ DU PÔLE PUR $NdPO_4(s)$ DE LA MONAZITE À TEMPÉRATURES ET PRESSIONS ÉLEVÉES | 171 |
| INTRODUCTION DE LA PARTIE II | 173 |
| CHAPITRE II.1 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES | 177 |
| II.1.1. Matériel de départ..... | 177 |
| II.1.1.1. Synthèse des cristaux de monazite par la méthode de flux | 177 |
| II.1.1.2. Préparation des solutions..... | 178 |
| II.1.2. Instrumentation haute température / haute pression | 179 |
| II.1.2.1. Autoclaves à chauffage externe (A.C.E.)..... | 179 |
| II.1.2.2. Autoclave à chauffage interne (A.C.I.) | 181 |
| II.1.2.3. Atteinte de l'équilibre chimique | 182 |
| II.1.3. Techniques de mesures de solubilité | 182 |
| II.1.3.1. Méthode par perte de masse..... | 183 |
| II.1.3.2. Dilution isotopique couplée à la spectrométrie de masse | 184 |
| II.1.3.3. Choix des conditions expérimentales..... | 190 |
| CHAPITRE II.2 : RÉSULTATS ET DISCUSSION..... | 195 |
| II.2.1. Solubilité de la monazite en fonction de la température et de la pression..... | 195 |
| II.2.2. Spéciation du néodyme aqueux | 200 |
| II.2.2.1. 650°C et 2000 bars | 200 |
| II.2.2.2. 300°C et 2000 bars | 215 |
| II.2.3. Évolution des constantes d'équilibre en fonction de la température..... | 231 |
| CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES DE LA PARTIE II | 235 |
| Bilan | 235 |
| Perspectives | 236 |
| CONCLUSION GÉNÉRALE & PERSPECTIVES..... | 237 |
| BIBLIOGRAPHIE..... | 239 |
| ANNEXES DE LA PARTIE I | 257 |
| Annexes I.1: Propriétés volumiques des solutions d'acide triflique, de triflate de sodium et de triflates de lanthanides | 259 |
| I.1.1. Acide triflique..... | 260 |
| I.1.2. Triflate de sodium | 267 |
| I.1.3. Triflates de lanthanides..... | 273 |
| I.1.3.1. Triflate de lanthane | 273 |
| I.1.3.2. Triflate de néodyme | 280 |
| I.1.3.3. Triflate de gadolinium | 286 |
| I.1.3.4. Triflate d'ytterbium..... | 294 |
| Annexes I.2: Corrélation de $\Delta\rho$ en fonction de la pression, de la molalité en acide triflique et de la molalité en triflate de lanthanide..... | 303 |

| | |
|---|------------|
| Annexes I.3: Propriétés calorimétriques des solutions d'acide triflique, de triflate de sodium et de triflates de lanthanides..... | 305 |
| I.3.1. Acide triflique | 306 |
| I.3.2. Triflate de sodium | 312 |
| I.3.3. Triflates de lanthanides..... | 319 |
| I.3.3.1. Triflate de lanthane | 319 |
| I.3.3.2. Triflate de néodyme | 325 |
| I.3.3.3. Triflate de gadolinium | 332 |
| I.3.3.4. Triflate d'ytterbium..... | 339 |

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De part leurs propriétés remarquables, les lanthanides sont d'intérêt dans un large domaine de la recherche scientifique fondamentale. Par exemple, en géochimie, les lanthanides sont utilisés comme traceurs des processus pétro-génétiques, mais aussi comme outils de datation. D'autre part, les lanthanides sont importants dans les thématiques liées au devenir des déchets nucléaires. En effet, l'étude des lanthanides constitue un enjeu pour le stockage géologique profond de longue durée des déchets radionucléaires et ceci pour plusieurs raisons : (i) les lanthanides sont des produits de la désintégration radioactive ; (ii) en raison de leurs similitudes, en particulier au niveau de leur structure électronique, de leur rayon ionique et de leur état d'oxydation, les lanthanides sont utilisés comme analogues des actinides, car ces derniers sont hautement radioactifs et donc difficilement manipulables ; (iii) enfin, des céramiques à structure et à composition de monazite (phosphate de lanthanides et de thorium) sont à l'étude en vue de leur utilisation comme matrice de confinement des actinides mineurs présents dans les déchets nucléaires, ceci à des fins d'un stockage géologique (Boatner et Sales, 1988). La connaissance des conditions gouvernant la mobilité des lanthanides est nécessaire afin d'accéder au potentiel de migration des radionucléides. En particulier, la connaissance de la solubilité de la monazite au contact des fluides géologiques permettra d'estimer son potentiel en tant que matrice de confinement.

Des données thermodynamiques existent déjà pour certains sels de lanthanides (chlorures, perchlorates, nitrates), essentiellement aux conditions ambiantes (jusqu'à 55°C). Le calcul des propriétés thermodynamiques standard aux conditions super-ambiantes est en principe possible à l'aide de modèles de corrélation, comme celui de Helgeson, Kirkham et Flowers, appelé H.K.F. (Helgeson *et al.*, 1981 ; Tanger et Helgeson, 1988 ; Shock et Helgeson, 1988). Cependant, les données expérimentales de solubilité de la monazite (Gibert et Montel, 1996 ; Devidal *et al.*, 1998) montrent que ce modèle ne permet pas de décrire correctement le comportement de la monazite à haute température et haute pression (HT/HP). Il y a donc, à l'heure actuelle, une inadéquation des données thermodynamiques pour la prévision des solubilités des lanthanides à HT/HP dans les fluides géologiques aqueux. L'acquisition de nouvelles données expérimentales permettant le calcul de l'énergie libre de Gibbs standard $\Delta_f G_{T,p}^0$ des cations lanthanides aqueux est indispensable pour améliorer les méthodes de prévision pour un modèle de type H.K.F.

Nous avons réalisé une étude expérimentale concernant le comportement physico-chimique des cations lanthanides dans des fluides aqueux, sur une large gamme de température et de pression. Lors d'interactions fluide-roche, les équilibres chimiques et les équilibres entre phases sont gouvernés par l'énergie libre de Gibbs liée à la constante thermodynamique d'équilibre K_r telle que :

$$\Delta_r G_{T,p}^0 = -RT \ln K_r[T, p]$$

Dans ce travail, deux approches complémentaires sont adoptées en vue d'obtenir les meilleurs données thermodynamiques pour $\Delta_r G_{T,p}^0$: (1) l'une par la voie physico-chimique, avec la détermination des propriétés thermodynamiques standard dérivées des cations lanthanides jusqu'à 300°C et 30 MPa, notamment des volumes $V^0 = (\partial G^0 / \partial p)_T$ et des capacités calorifiques $C_p^0 = -T (\partial^2 G^0 / \partial T^2)_p$ standard ; (2) l'autre par la voie géochimique, avec l'étude de la solubilité de la monazite et de sa spéciation entre 300 et 800°C, à 200 MPa (2000 bars).

- La première approche est possible grâce aux appareillages spécialisés, à écoulement et en platine rhodié, disponibles au Laboratoire de Thermodynamique des Solutions et des Polymères (L.T.S.P., U.M.R. 6003). Notre objectif est la détermination des volumes et des capacités calorifiques standard pour quatre cations lanthanides (La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+}), afin de couvrir la série, en utilisant le densimètre à tube vibrant (Hynek *et al.*, 1997) et le calorimètre différentiel Cp (Hnedkovsky *et al.*, 2002). La connaissance de ces propriétés permet d'accéder à l'énergie libre de Gibbs à HT/HP ($\Delta_r G_{T,p}^0$) afin d'effectuer des calculs de spéciation, de déterminer la solubilité et enfin, d'aborder le transport de masse des minéraux et des oxydes dans les systèmes industriels, géochimiques et hydrométallurgiques.

- L'acquisition de nouvelles données expérimentales sur la solubilité de la monazite dans des fluides géologiques a été possible au Laboratoire Magmas et Volcans (L.M.V., U.M.R. 6524). Concrètement, nous mesurons la solubilité du pôle pur de la monazite $NdPO_4(s)$ et nous étudions la spéciation du néodyme en solution. Le choix du cation néodyme s'est imposé en raison de l'importance de ses isotopes comme traceurs pétro-génétiques et de son comportement chimique similaire à celui de l'actinide américium. Les expériences de solubilité sont conduites à HT/HP , dans des autoclaves à chauffage externe, en utilisant la méthode de mesure de solubilité par perte de masse et celle basée sur la dilution isotopique (Devidal *et al.*, 1998). Des études de spéciation du néodyme sont réalisées à 300°C et à 650°C, à 200 MPa (2000 bars).

La confrontation des nouvelles valeurs des propriétés thermodynamiques standard des cations lanthanides, couplées aux études de solubilité de la monazite et de spéciations à HT/HP doit permettre de mieux modéliser le comportement des lanthanides dans des contextes géologiques variés.

Il faut également rappeler que cette thèse interdisciplinaire entre les laboratoires L.T.S.P. et L.M.V. a été effectuée en relation avec le GdR NOMADE (NOuveau MATériaux pour les DEchets), qui associe le C.N.R.S., le C.E.A., E.D.F. et la COGEMA.

Ce mémoire de thèse est structuré de la façon suivante. Cette partie introductive est suivie d'une section concernant *les cations lanthanides*, où nous rappelons certaines de leurs propriétés et développons plus longuement l'intérêt de leur étude. Ensuite vient le cœur de la thèse, à proprement parler, s'articulant autour de deux grandes parties.

- La première partie est consacrée à la détermination des propriétés thermodynamiques standard des cations aqueux des lanthanides à *HT/HP*. Elle se divise en sept chapitres. Les *Chapitres I.1 et I.2* présentent les propriétés thermodynamiques, ainsi que les modèles de corrélation (Pitzer et H.K.F.) utilisés dans cette étude. Le *Chapitre I.3* est une synthèse bibliographique sur les mesures volumiques et calorimétriques des sels et cations lanthanides en solution. Les *Chapitres I.4 et I.5* sont des chapitres « techniques » qui décrivent le mode de synthèse de nos solutions et les différents appareillages utilisés. Les résultats des mesures des propriétés volumiques et calorimétriques sont présentés, discutés et corrélés respectivement dans les *Chapitres I.6 et I.7*. Les résultats expérimentaux des mesures volumiques et calorimétriques sont donnés en *Annexes*. Une conclusion clôture cette première partie.

- La deuxième partie est consacrée à l'étude de la solubilité du pôle pur de la monazite $NdPO_4(s)$ et à la spéciation du néodyme en solution à *HT/HP*. Elle commence par un bref chapitre introductif rappelant ce qu'est la monazite, ainsi que ses propriétés. Le *Chapitre II-1* est consacré aux méthodes expérimentales de solubilité utilisées dans notre étude (méthode par perte de masse et une nouvelle méthode basée sur la dilution isotopique). Le *Chapitre II-2* discute des différents résultats obtenus et les confronte avec les données de la littérature. Une conclusion et une présentation des perspectives de cette étude terminent cette deuxième partie. Notons que dans cette partie *géochimique*, l'unité de pression utilisée est le bar, et non le mégapascal (MPa) recommandée par l'I.U.P.A.C.¹ comme dans la première partie *physico-chimique*.

Enfin, ce manuscrit s'achève par une courte conclusion générale avec des perspectives pour les études ultérieures.

¹ International Union of Pure and Applied Chemistry.

LES CATIONS LANTHANIDES

Cette partie a pour objet de présenter et/ou de rappeler au lecteur ce que sont les lanthanides et les Terres Rares. Nous décrirons les différentes propriétés chimiques et géochimiques des cations lanthanides, ainsi que leurs intérêts dans la physico-chimie et la géochimie fondamentales, mais aussi dans l'industrie.

Généralités

Dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev, le groupe IIIA ou la série des Lanthanides (**Figure a**) forme une famille de 15 éléments (dont 14 naturels), dont les numéros atomiques sont compris entre 57 et 71, allant du lanthane jusqu'au lutétium. Du fait de propriétés chimiques voisines et de leur présence fréquente dans les minerais, l'yttrium (Y) qui possède le même rayon ionique et le scandium (Sc) sont souvent regroupés avec les lanthanides pour constituer les Terres Rares (en anglais, *Rare Earth Elements* ou *R.E.E.*). Dans la suite de ce mémoire, le terme *Terres Rares* ne s'appliquera qu'aux lanthanides *sensu stricto*, c'est-à-dire aux éléments chimiques allant du lanthane au lutétium.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Uun | Uuu | Uub | | | | | | |
| Lanthanides | | | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | |
| Actinides | | | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | |

Figure a : Classification périodique des éléments de Mendeleïv.

Les Terres Rares de numéro atomique pair (*Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er* et *Yb*) sont géochimiquement plus abondantes que celles à numéro atomique impair (*La, Pr, Pm, Eu, Tb, Ho, Tm* et *Lu*) : c'est le résultat de l'effet *Oddo-Harkins*.

« Terres Rares », un terme impropre

Le qualificatif de « Terres Rares » est lié d'une part à leur découverte tardive lors de l'exploitation des feldspaths dans des pegmatites d'Ytterby en Suède au XIX^{ème} siècle. Le cérium (⁵⁸Ce) est le premier lanthanide découvert en 1803, puis on peut citer le lanthane (1839), l'ytterbium (1878), le gadolinium (1880) et le néodyme (1885). Enfin, le dernier lanthanide découvert est le prométhéum en 1945. D'autre part, les « Terres Rares » ont été difficiles à séparer. En effet, les lanthanides, qui sont en fait des métaux, furent découverts sous forme d'oxyde. Le mot « Terre » était utilisé autrefois en chimie pour désigner les oxydes ou un composé avec de l'oxygène. Malgré ce terme, les Terres Rares sont bien significativement présentes dans l'écorce terrestre, mais elles sont très dispersées à la surface du globe. Les teneurs sont généralement exprimées sous forme d'oxydes, les lanthanides montrant une grande affinité pour l'oxygène. De toutes les Terres Rares, le cérium est le plus abondant. Avec une concentration moyenne estimée à 42 ppm dans la croûte continentale (Rudnick et Fountain, 1995), il est plus répandu que le cuivre et le plomb et autant que l'étain. Avec lui, dans des gammes de concentrations comprises entre 15 et 20 ppm, on trouve le lanthane (⁵⁷La) et le néodyme (⁶⁰Nd) qui ont des teneurs comparables à celles du plomb. Viennent ensuite sept Terres Rares (⁵⁹Pr, ⁶²Sm, ⁶³Eu, ⁶⁴Gd, ⁶⁶Dy, ⁶⁸Er, ⁷⁰Yb), dont les abondances sont comparables à celles du tungstène, de l'arsenic et du brome. L'élément le plus rare est le thulium (⁶⁹Tm), qui reste néanmoins quatre fois plus abondant que l'argent. Le prométhéum (⁶¹Pm) n'existe pas à l'état naturel. Les Terres Rares n'existent pas à l'état natif, mais en mélange dans plus de 150 minéraux répertoriés, dont aucun ne présente la même répartition. Les Terres Rares apparaissent seulement comme éléments trace dans la majorité des roches dans lesquelles elles se concentrent dans des minéraux comme la titanite [*CaTi(SiO₅)*], l'apatite [*Ca₅(PO₄)₃(OH,F,Cl)*], le zircon [*Zr(SiO₄)*], l'épidote [*Ca₂Fe³⁺Al₂(SiO₄)(Si₂O₇)O(OH)*], le grenat et les argiles. Les minéraux de Terres Rares apparaissent aussi comme phases détritiques (monazite et xénotime) dans les roches sédimentaires.

Classification des Terres Rares

Une première classification est basée sur certaines propriétés physiques (magnétisme des ions) et chimiques (solubilité de leurs sulfates). Elle divise les lanthanides en deux sous-groupes :

✓ le sous-groupe du cérium, qui rassemble le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhéum et le samarium (éléments de numéro atomique $Z = 57$ à 63). Les *Terres cériques* ont un rayon ionique relativement large comparable à ceux de Ca^{2+} et de Th^{4+} .

✓ le sous-groupe de l'yttrium, qui comprend l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium (éléments de numéro atomique allant de $Z = 64$ à 71). Les *Terres yttriques* possèdent un plus petit rayon ionique proche de celui de Mn^{2+} .

Une deuxième classification répartit les Terres Rares en trois sous-groupes, en fonction de leur masse : (1) les Terres Rares Légères ou *L.R.E.E.* allant du lanthane au néodyme ; (2) les Terres Rares Moyennes ou *M.R.E.E.* allant du samarium au gadolinium, et (3) les Terres Rares Lourdes ou *H.R.E.E.* allant du dysprosium au lutétium. Nous utiliserons cette seconde classification, très utilisée en géochimie, dans la suite de ce manuscrit.

Propriétés chimiques des Terres Rares

Configuration électronique

Les Terres Rares possèdent un même cortège électronique externe (ou valence), qui leur confère une cohérence dans le comportement physique et chimique. Leur configuration électronique correspond à celle du gaz rare xénon, à laquelle des électrons s'ajoutent sur les orbitales $4f$, $6s$ et $5d$ (**Tableau a**). Ainsi, le remplissage de l'orbitale interne $4f$ croît régulièrement du lanthane jusqu'au lutétium, alors que l'orbitale externe $5d$ reste vide du praséodyme à l'ytterbium.

Tableau a : Configuration électronique des lanthanides.

| Lanthanide | Configuration électronique |
|------------|----------------------------|
| La | $[Xe] 5d^1 6s^2$ |
| Ce | $[Xe] 5d^1 6s^2 4f^1$ |
| Pr | $[Xe] 5d^0 6s^2 4f^3$ |
| Nd | $[Xe] 5d^0 6s^2 4f^4$ |
| Pm | $[Xe] 5d^0 6s^2 4f^5$ |
| Sm | $[Xe] 5d^0 6s^2 4f^6$ |
| Eu | $[Xe] 5d^0 6s^2 4f^7$ |
| Gd | $[Xe] 5d^1 6s^2 4f^7$ |
| Tb | $[Xe] 5d^0 6s^2 4f^9$ |
| Dy | $[Xe] 5d^0 6s^2 4f^{10}$ |
| Ho | $[Xe] 5d^0 6s^2 4f^{11}$ |
| Er | $[Xe] 5d^0 6s^2 4f^{12}$ |
| Tm | $[Xe] 5d^0 6s^2 4f^{13}$ |
| Yb | $[Xe] 5d^0 6s^2 4f^{14}$ |
| Lu | $[Xe] 5d^1 6s^2 4f^{14}$ |

A l'état oxydé, les Terres Rares n'ont plus d'électrons sur l'orbitale 5 d, tout changement dans le nombre d'électrons se reflétant dans l'orbitale 4 f. En effet, le changement de configuration électronique se produit plutôt dans les orbitales internes que dans les orbitales externes.

Autres propriétés

D'autres propriétés que nous présentons ci-dessous découlent principalement de la configuration électronique des lanthanides, c'est-à-dire du remplissage de l'orbitale 4 f.

❖ État d'oxydation

Les Terres Rares sont généralement trivalentes dans les conditions naturelles (large gamme de fugacité d'oxygène), à l'exception du cérium et de l'euprium qui peuvent prendre en plus un autre état ionique. Les proportions des différents états d'oxydation de l'euprium ou du cérium sont dépendantes de la composition du milieu (Morris et Haskin, 1974), des conditions d'oxydo-réduction (Phillpotts, 1970; Drake et Weill, 1975), de la température (Morris *et al.*, 1974), de la pression (Ryerson et Hess, 1980) et de la fugacité de l'oxygène (Phillpotts, 1970). Le cérium est tétravalent en milieu oxydant. La réaction $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ entraîne une diminution du rayon ionique d'environ 15 %. Elle se produit essentiellement dans les environnements marins en association avec la formation de nodules de manganèse. Cette réaction a pour conséquence l'appauvrissement de l'eau de mer en cérium (anomalie négative en cérium). L'euprium peut exister à l'état divalent sous des conditions réductrices telles que celles régnant dans le manteau et dans la croûte inférieure. La réaction $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ entraîne une augmentation du rayon ionique d'environ 17 % rendant possible la substitution avec le cation Sr^{2+} , notamment dans les plagioclases calciques.

❖ Rayon ionique

Le rayon ionique des Terres Rares est lié au remplissage de l'orbital 4 f. Il diminue régulièrement le long de la série, pendant que le nombre d'électrons sur l'orbital 4 f augmente. Cette réduction est appelée *contraction lanthanidique*.

❖ Hydratation et gadolinium break

En solution, les Terres Rares sont des ions forts, selon le principe de *Pearson*, c'est-à-dire qu'elles se complexent préférentiellement avec des ligands fortement électronégatifs tels que l'oxygène et le fluor. Les liaisons formées sont donc de nature ionique plutôt que covalente. Dans les fluides hydrothermaux, les H.R.E.E. et les complexes qu'elles forment sont plus stables que les L.R.E.E. et leurs complexes (Muecke et Möller, 1988). Les Terres Rares sont divisées en deux groupes suivant le nombre d'hydratation (Habenschuss et Spedding, 1976). En effet, il est bien établi par plusieurs

auteurs et diverses méthodes (diffraction des neutrons sur solutions aqueuses, E.X.A.F.S.¹, spectroscopie de fluorescence) que les cations $La^{3+}(aq)$ à $Nd^{3+}(aq)$ ont un nombre d'hydratation de 9, contre 8 pour les cations $Tb^{3+}(aq)$ à $Lu^{3+}(aq)$. Les cations $Eu^{3+}(aq)$ et $Gd^{3+}(aq)$ ont, eux, une valeur intermédiaire, représentant un mélange équilibré de ces deux nombres d'hydratation (Choppin, 1971 ; Rizkalla et Choppin, 1991 ; Ohtaki et Radnai, 1993). L'ion $Gd^{3+}(aq)$ semble être particulièrement sensible aux effets de solvation. Aussi, lorsque l'on exprime des données thermodynamiques en fonction du rayon ionique des lanthanides, il y a une cassure observée au milieu de la série : c'est le *gadolinium break*, qui reflète le changement dans le nombre de molécules d'eau dans la sphère de coordination primaire de ces ions (Rard, 1985 ; Rizkalla et Choppin, 1991).

❖ *Tetrad ou double-double effect*

Le *tetrad effect* représente des changements périodiques dans les propriétés physico-chimiques des lanthanides pour les *tetrad* : (*La, Ce, Pr, Nd*), (*Pm, Sm, Eu, Gd*), (*Gd, Tb, Dy, Ho*) et (*Er, Tm, Yb, Lu*) (Sinha, 1975). Le *tetrad* ou *double-double effect* a été découvert par Peppard *et al.* (1969) en étudiant la distribution des Terres Rares entre deux phases liquides, l'une organique et l'autre aqueuse. Cet effet est lié au remplissage de la couche électronique 4 f et donc à la stabilité de l'assemblage : remplissage au quart, puis à la moitié, aux trois quarts et enfin remplissage complet (Kawabe, 1992). Les quatre segments sont convexes ou concaves et montrent une distribution des lanthanides en forme de « M » ou de « W », respectivement (Masuda *et al.*, 1987). Le gadolinium est commun au second et au troisième groupe (Masuda et Ikeuchi, 1979). En géochimie, pour des roches ignées évoluées, des distributions inhabituelles de Terres Rares dans des diagrammes de concentration des lanthanides normalisées par rapport aux chondrites semblent être à relier au *tetrad effect* (Bau, 1996 ; Monecke *et al.*, 2002). De tels diagrammes, cependant moins marqués, ont été observés pour l'eau de mer et pour certaines roches sédimentaires (Masuda et Ikeuchi, 1979 ; Kawabe, 1996 ; Kawabe *et al.*, 1998). Néanmoins, la signification et l'origine du *tetrad effect* dans les matériaux géologiques sont toujours débattus et restent un problème très controversé (Mc Lennan, 1994).

Intérêts de l'étude des lanthanides

Nous présentons ci-dessous deux aspects pour lesquels l'étude des lanthanides est importante. Il s'agit de la recherche fondamentale en physico-chimie et en géochimie d'une part, et de la recherche appliquée liée à la thématique des déchets nucléaires d'autre part.

¹ *Extended X-Ray Absorption Fine Structure.*

En physico-chimie et en géochimie fondamentale

En solution aqueuse, les lanthanides se présentent généralement sous la forme $3+$. Les valeurs expérimentales pour les ions d'une telle charge ou pour une charge plus importante sont peu nombreuses notamment pour des températures supérieures à 25°C, par comparaison aux ions chargés simplement ou doublement. Ces valeurs expérimentales pourraient renseigner sur les interactions ion-solvant et sur le comportement des sels chargés 3-1. De plus, la baisse régulière du rayon ionique des lanthanides le long de la série (Shannon et Prewitt, 1969) permet de tester l'influence de cette grandeur sur les propriétés thermodynamiques (volumes et capacités calorifiques) et de transport.

Les Terres Rares sont parmi les éléments les plus utilisés en géochimie. D'une part, ils sont les principaux traceurs dans l'étude des processus pétro-génétiques. Le fractionnement des R.E.E. dans les minéraux ou entre les minéraux et le liquide résiduel permet de remonter au protolithe d'une roche magmatique, métamorphique ou sédimentaire. Les diagrammes de Terres Rares représentent la composition originale de la roche mère inaltérée. Les isotopes du néodyme sont largement utilisés dans les études de l'évolution de la croûte terrestre. L'euprium est un indicateur de la fugacité de d'oxygène. D'autre part, la radioactivité naturelle de certains isotopes de R.E.E. (^{138}La , ^{147}Sm , ^{176}Lu) offre des outils de datation et de traçage isotopique des processus géologiques. Citons les méthodes radiochronologiques suivantes : lanthane-cérium (^{138}La - ^{138}Ce), samarium-néodyme (^{147}Sm - ^{143}Nd) et lutétium-hafnium (^{176}Lu - ^{176}Hf).

Toutes ces études reposent sur le fait que les Terres Rares sont considérées comme parmi les éléments les moins solubles et relativement immobiles au cours des processus d'altération, d'hydrothermalisme (Michard, 1989) et de métamorphisme de bas degré. Or, depuis quelques années, des études ont montré que les Terres Rares ne sont pas totalement immobiles (Humphries, 1984). En effet, on a de plus en plus de preuves de la mobilité des Terres Rares dans des contextes géodynamiques variés comprenant les processus hydrothermaux de formation des minerais, le métamorphisme, l'évolution des carbonatites² et l'altération de l'encaissant (Kosterin, 1959 ; Fryer et Taylor, 1987 ; Kwack et Abeyasinghe, 1987 ; Norman *et al.*, 1989). On peut citer quelques exemples de dépôts de Terres Rares soulignant que la mobilité des Terres Rares dans les fluides hydrothermaux peut se produire sur des échelles kilométriques : les dépôts épithermaux de fluorite-bastnaésite dans les montagnes de Gallinas, Nouveau Mexique, USA (Perhac et Heinrich, 1964), Lemhi Pass Th-R.E.E., (Staatz, 1972), Uranium Mine Surprise (Della Valle, 1975), le *Snowbird Deposit* R.E.E.-Th, Montana, USA (Metz *et al.*, 1985). S'instaure alors un débat sur les conditions physico-chimiques nécessaires à cette mobilité et à la solubilité des Terres Rares. La mobilité et l'immobilité des Terres Rares ont toutes deux été fortement défendues dans la littérature (Grauch, 1989).

² Roche magmatique grenue, à grands cristaux de carbonates, issue de magma enrichi en CO₂ et Ca (Foucault et Raoult, 2000).

Confinement des déchets nucléaires

La loi dite « Bataille » du 30 décembre 1991 proposait un délai de 15 ans (fin 2006) pour réfléchir à la question du devenir des déchets radioactifs à vie longue. Trois axes de recherche étaient proposés : la séparation-transmutation, l'entreposage en surface-subsurface et enfin le stockage en profondeur (que nous aborderons). L'étude des Terres Rares constitue, en trois points, un enjeu pour le stockage profond à long terme des déchets radionucléaires :

1. les Terres Rares sont des produits de désintégration radioactive : elles sont produites en grandes quantités pendant la fission de l'uranium et du plutonium (Rard, 1988).

2. les lanthanides ont en commun avec quelques actinides (*Am*, *Cm* et *Pu*) certaines caractéristiques comme l'état d'oxydation (charge 3^+), un rayon ionique proche et des constantes d'hydrolyse similaires (Byrne et Kim, 1990). Les contrôles chimiques exercés sur les lanthanides sont donc, dans une certaine mesure, identiques à ceux qui gouvernent le comportement des actinides. Ainsi, les lanthanides peuvent être utilisés pour l'étude du comportement à long terme des actinides, car ces derniers, contrairement aux lanthanides, possèdent tous des isotopes radioactifs et sont par conséquent peu employés en laboratoire, ce qui implique un manque de données expérimentales sur ces éléments.

3. des céramiques à structure et composition de monazite sont à l'étude en vue de leur utilisation comme matrice de confinement des actinides mineurs présents dans les déchets nucléaires, ceci à des fins de stockage géologique profond de longue durée (Boatner et Sales, 1988). En effet, la stabilité géologique de la monazite et la présence de quantités substantielles d'uranium et de thorium qu'elle peut contenir à l'état naturel, font de ce minéral un hôte potentiel des actinides à longue durée de vie comme ^{238}Pu , ^{239}Pu et ^{237}Np (Montel *et al.*, 1996). Aussi, la connaissance sur les mécanismes d'altération de la monazite se produisant dans la nature sur des durées excédant le million d'années apporte des informations très précieuses sur la durabilité de tels matériaux pour des échelles de temps impossible à reproduire au laboratoire.

PARTIE I :

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS

THERMODYNAMIQUES STANDARD

CHAPITRE I.1:

GRANDEURS ET RELATIONS THERMODYNAMIQUES

Le but de ce chapitre est la description des grandeurs thermodynamiques utilisées au cours de ce travail. Nous allons préciser la terminologie pour les grandeurs mesurées expérimentalement et les propriétés thermodynamiques qui en découlent et que nous utiliserons par la suite.

I.1.1. Caractérisation d'une solution

Selon les recommandations de l'I.U.P.A.C.¹, deux catégories de systèmes sont considérées suivant les proportions relatives des constituants i qui les composent : les *mélanges* et les *solutions*. Les *mélanges* contiennent plusieurs constituants i en quantités comparables et considérés de façon équivalente. L'état standard du mélange est celui des corps purs. Les *solutions* sont un cas particulier de mélange, dont l'un des constituants appelé *solvant* est en excès par rapport aux autres constituants qualifiés de *solutés*. En thermodynamique des solutions, la convention adoptée pour l'état standard du solvant et du soluté est dite asymétrique. L'état standard du solvant est celui d'un corps pur cohérent avec la loi de Raoult ; l'état standard du soluté est celui d'une solution hypothétique de concentration égale à l'unité, se comportant comme une solution infiniment diluée donc suivant la loi de Henry. Les propriétés thermodynamiques standard du soluté reflètent donc les interactions avec le solvant, alors que les propriétés d'excès, en liaison avec les coefficients d'activité, correspondent aux interactions soluté-soluté.

Dans la littérature, les fonctions thermodynamiques des systèmes à plusieurs composés sont exprimées à l'aide de trois unités de concentration. La *fraction molaire* x_i exprime le rapport du nombre de moles d'un constituant i sur le nombre de moles total dans le système. Elle est principalement utilisée par les physico-chimistes et les ingénieurs des procédés pour les mélanges. Pour caractériser les solutions, les deux unités suivantes sont également utilisées. La *molarité* c_i exprime le nombre de moles de soluté contenu dans un volume donné de solution (généralement un litre). Elle est très courante en chimie analytique et environnementale où l'on travaille typiquement aux conditions ambiantes. La *molalité* m_i exprime le nombre de moles de solutés par kilogramme de solvant. En thermodynamique des solutions, on préfère l'utilisation de la molalité m_i à la molarité c_i , car elle a l'avantage de ne pas dépendre des conditions de température et de pression. Pour cette raison, c'est également l'unité la plus utilisée par les géochimistes.

¹ International Union of Pure and Applied Chemistry.

Les formules de conversion des fractions molaires et des molarités (en mol.m⁻³) en molalités sont les suivantes :

$$m_i = \frac{c_i}{\rho_i - \sum M_i c_i} = \frac{1000 x_i}{M_1 (1 - x_i)} \quad (\text{I-1-1})$$

En limite de la dilution infinie, $\lim_{x_i \rightarrow 0} m_i = \frac{x_i}{M_1}$ et $\lim_{x_i \rightarrow 0} c_i = \frac{x_i \rho_1}{M_1}$ (I-1-2)

où l'indice 1 représente le solvant et l'indice $i = 2, 3, \dots$ les solutés pour les masses molaires M_i (en kg.mol⁻¹) et les densités ρ_i (en kg.m⁻³).

I.1.2. Propriétés molaires dérivées

Les propriétés molaires dérivées sont obtenues, comme leur nom l'indique, par dérivation de l'énergie libre de Gibbs G par rapport à la température (l'enthalpie H et la capacité calorifique C_p) et par rapport à la pression (le volume V).

$$H = -T^2 \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p \quad C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (\text{I-1-3})$$

Dans le contexte de ce travail, nous présentons ci-dessous uniquement les deux dernières propriétés dans le cas d'un système binaire. Les notations suivantes sont employées : l'indice w représente le solvant (l'eau dans notre cas) et l'indice s le soluté.

I.1.2.1. Les propriétés molaires partielles \bar{X} et apparentes X^ϕ

Soit X une propriété extensive ($X = V$ ou C_p) d'une solution binaire dont la valeur est complètement déterminée par les variables T, p et les quantités n_s, n_w des deux constituants de la solution. Nous pouvons écrire :

$$\bar{X}_s = \left(\frac{\partial X}{\partial n_s} \right)_{T,p,n_w} \quad \text{et} \quad \bar{X}_w = \left(\frac{\partial X}{\partial n_w} \right)_{T,p,n_s} \quad (\text{I-1-4})$$

\bar{X}_s et \bar{X}_w sont les propriétés molaires partielles du soluté et du solvant obtenues par dérivation partielle de la grandeur X . La somme des propriétés molaires partielles est égale à la propriété totale X telle que :

$$X = n_w \bar{X}_w + n_s \bar{X}_s \quad (\text{I-1-5})$$

Les propriétés molaires apparentes X^ϕ constituent un outil thermodynamique très utilisé pour obtenir les propriétés dérivées dans les solutions. En effet, elles font le lien entre les propriétés expérimentales mesurées¹ et les grandeurs thermodynamiques d'excès et/ou standard qui sont utiles

¹ Dans notre cas, ce sont les différences entre la densité de la solution et celle de l'eau et les rapports entre les capacités calorifiques de la solution et de l'eau.

dans les applications thermodynamiques. Ces grandeurs apparentes sont facilement déterminées à partir des données expérimentales et sont définies par la relation :

$$X_s^\phi = \frac{X - n_w X_w^\bullet}{n_s} = \frac{X_{(1\text{kg d'eau})} - (1/M_w) X_w^\bullet}{m} \quad (\text{I-1-6})$$

avec $X_{(1\text{kg d'eau})}$ la propriété d'une solution binaire contenant un kilogramme d'eau, X_w^\bullet la propriété molaire de l'eau comme corps pur et m la molalité de la solution.

En utilisant l'équation (I-1-6), la propriété molaire partielle du soluté peut être obtenue par dérivation des propriétés molaires apparentes:

$$\bar{X}_s = X_s^\phi + n_s \left(\frac{\partial X_s^\phi}{\partial n_s} \right)_{T,p,n_w} = X_s^\phi + m \left(\frac{\partial X_s^\phi}{\partial m} \right)_{T,p} \quad (\text{I-1-7})$$

et la propriété molaire partielle du solvant par combinaison des équations (I-1-5) et (I-1-7) :

$$\bar{X}_w = X_w^\bullet - \frac{n_s^2}{n_w} \left(\frac{\partial X_s^\phi}{\partial n_s} \right)_{T,p,n_w} = X_w^\bullet - m^2 M_w \left(\frac{\partial X_s^\phi}{\partial m} \right)_{T,p} \quad (\text{I-1-8})$$

I.1.2.2. Les propriétés molaires standard X^0 et d'excès X^E

Les propriétés molaires partielles (relation I-1-5) peuvent être extrapolées à dilution infinie (n_s tend vers zéro). On peut alors écrire :

$$\lim_{n_s \rightarrow 0} \bar{X}_s = X_s^0 \quad (\text{I-1-9})$$

où X_s^0 est la propriété molaire à dilution infinie qui a la signification d'une propriété standard du soluté.

L'extrapolation à dilution infinie des propriétés molaires apparentes $\lim_{n_s \rightarrow 0} X_s^\phi$ (relation I-1-6) conduit à une forme indéterminée de type $0/0$. L'application de la règle de l'Hospital montre que les valeurs limites des propriétés molaires apparentes et partielles sont identiques :

$$\lim_{n_s \rightarrow 0} X_s^\phi = \lim_{n_s \rightarrow 0} \left(\frac{\partial X}{\partial n_s} \right)_{T,p} = \lim_{n_s \rightarrow 0} \bar{X}_s \quad (\text{I-1-10})$$

En combinant l'équation (I-1-7) et (I-1-9), on obtient :

$$\lim_{n_s \rightarrow 0} X_s^\phi = X_s^0 \quad (\text{I-1-11})$$

L'extrapolation à dilution infinie des propriétés molaires apparentes, qui sont très facilement calculées à partir des données expérimentales (ce qui n'est pas le cas des propriétés molaires partielles), permet donc de calculer les propriétés molaires standard du soluté.

On définit une propriété molaire dérivée idéale $X^{id.}$ comme la combinaison des propriétés molaires standard :

$$X^{id.} = n_w X_w^\bullet + n_s X_s^0 \quad (\text{I-1-12})$$

Les propriétés molaires d'excès X^E représentent, pour les systèmes réels, l'écart par rapport à un comportement idéal :

$$X^E = X - X^{id.} \quad (\text{I-1-13})$$

On peut donc facilement déterminer les propriétés standard à partir des propriétés molaires apparentes. La combinaison des relations (I-1-6) et (I-1-12) mène à l'expression :

$$X_s^\phi = (X_s^E / n_s) + X_s^0 \quad (\text{I-1-14})$$

I.1.2.3. Calcul des propriétés molaires apparentes à partir des données expérimentales

Grâce à la densimétrie et à la calorimétrie, il est possible de mesurer des différences de densités ($\Delta\rho = \rho - \rho_w$) et des rapports de capacités calorifiques ($c_{p,r} = c_p / c_{p,w}$) en fonction de la température et de la pression, où ρ et ρ_w sont les densités de la solution et de l'eau, respectivement, et où c_p et $c_{p,w}$ sont les capacités calorifiques de la solution et de l'eau, respectivement. Les mesures effectuées à différentes concentrations permettent d'accéder par l'intermédiaire des propriétés molaires apparentes X^ϕ aux propriétés molaires standard X^0 et aux propriétés molaires d'excès X^E *via* les relations (I-1-11) et (I-1-14), respectivement. Nous allons démontrer en détail comment sont calculées les propriétés molaires apparentes du volume V^ϕ et de la capacité calorifique C_p^ϕ .

Volume molaire apparent V^ϕ

En appliquant la relation (I-1-6) pour les volumes, on obtient :

$$V_s^\phi = (V - V_w^\bullet / M_w) / m$$

avec $V = (1 + mM_s) / \rho$ le volume d'une solution binaire contenant un kilogramme d'eau ; $V_w^\bullet = M_w / \rho_w$ le volume molaire de l'eau pure ; m la molalité de la solution ; M_s et M_w les masses molaires du soluté et du solvant, respectivement ; ρ et ρ_w les densités de la solution et du solvant, respectivement.

Après réarrangement, l'expression du volume molaire apparent du soluté peut donc se réduire à :

$$V_s^\phi = \frac{M_s}{\rho} - \frac{(\rho - \rho_w)}{\rho_w \rho m} \quad (\text{I-1-15})$$

En pratique, on mesure une différence de densité $\Delta\rho = (\rho - \rho_w)$, donc la relation (I-1-15) devient :

$$V_s^\phi = \frac{M_s}{(\rho_w + \Delta\rho)} - \frac{\Delta\rho}{\rho_w(\rho_w + \Delta\rho)m} \quad (\text{I-1-16})$$

Capacité calorifique molaire apparente C_p^ϕ

De la même manière, en appliquant la relation (I-1-6) pour la capacité calorifique d'une solution contenant un kilogramme d'eau, on obtient :

$$C_{p,s}^\phi = (C_p - C_{p,w}^\bullet / M_w) / m$$

avec $C_p = (1 + mM_s)c_p$ et $C_{p,w}^\bullet = M_w c_{p,w}^\bullet$ (C_p molaire et c_p massique).

Après réarrangement, la capacité calorifique molaire apparente s'exprime sous la forme :

$$C_{p,s}^\phi = \frac{c_p(1 + mM_s) - c_{p,w}^\bullet}{m} = c_p M_s + \frac{c_{p,s} - c_{p,w}^\bullet}{m} \quad (\text{I-1-17})$$

En pratique, on mesure un rapport de capacités calorifiques massiques tel que : $c_{p,r} = c_p / c_{p,w}$. La relation (I-1-17) s'écrit alors :

$$C_{p,s}^\phi = c_{p,r} c_{p,w} M_s + \frac{(c_{p,r} - 1)c_{p,w}}{m} \quad (\text{I-1-18})$$

I.1.3. Propriétés conventionnelles X_{conv}^0 dans des systèmes ioniques

Les propriétés thermodynamiques standard pour une espèce ionique en solution peuvent être écrites de la manière suivante :

$$X_{C_{v+}A_{v-}}^0 = v^+ X_{C^{z+}}^0 + v^- X_{A^{z-}}^0 \quad (\text{I-1-19})$$

Un soluté ionique étant formé par au moins un cation et un anion, on ne peut à priori connaître la contribution de chaque ion séparément. Les géochimistes ont alors introduit le concept de *propriétés conventionnelles* (détails dans le livre de Anderson et Crerar, 1993). Les propriétés thermodynamiques standard absolues des ions sont reliées à celles de l'ion H^+ par :

$$X_{ion(conv)}^0 = X_{ion}^0 - z_{ion} X_{H^+}^0, \text{ où } X = S, V, C_p \quad (\text{I-1-20})$$

avec z_{ion} la charge de l'ion (positive pour les cations et négative pour les anions).

Dans la littérature concernant les électrolytes est parfois utilisée la convention supposant : $X_{H^+}^0 = 0$. On peut cependant souligner qu'une approche différente a été choisie par les physico-chimistes des solutions, décrite dans la revue de Majer *et al.* (2004).

I.1.4. Propriétés standard d'un soluté au voisinage du point critique de l'eau

L'eau atteint son point critique à $T_c = 373.9^\circ\text{C}$ et $p_c = 22.1 \text{ MPa}$. La densité de l'eau passe de 1000 kg.m^{-3} dans les conditions ambiantes à 322 kg.m^{-3} au point critique, alors que la constante diélectrique chute de 78 à 7 (Archer et Wang, 1990). La compressibilité $\kappa = -(1/V)(\partial V / \partial p)_T$ et l'expansivité $\alpha = (1/V)(\partial V / \partial T)_p$ augmentent considérablement aux conditions super-ambiantes et deviennent infinies au point critique. Nous allons montrer comment les propriétés dérivées des solutions diluées évoluent à l'approche du point critique en utilisant le volume pour un examen détaillé.

Le volume d'une solution binaire peut s'écrire de la manière suivante :

$$V = nV_m(x_s), \text{ avec } x_s = \frac{n_s}{n} = \frac{n_s}{n_w + n_s} \quad (\text{I-1-21})$$

où V_m est le volume molaire de la solution et x_s la fraction molaire du soluté.

En dérivant la relation (I-1-21) par rapport à n_s , on obtient le volume partiel du soluté :

$$\bar{V}_s = V_m + (1 - x_s) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_s} \right)_{T,p} \quad (\text{I-1-22})$$

Par extrapolation à dilution infinie, l'équation (I-1-22) devient :

$$\bar{V}_s^0 = \lim_{x_s \rightarrow 0} \bar{V}_s = V_w^\bullet + \lim_{x_s \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_s} \right)_{T,p} \quad (\text{I-1-23})$$

Nous allons examiner en détail la limite à dilution infinie de la dérivée partielle $\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_s} \right)_{T,p}$.

$$\lim_{x_s \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_s} \right)_{T,p} = - \lim_{x_s \rightarrow 0} \left(\left(\frac{\partial p}{\partial x_s} \right)_{V,T} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T,x_s} \right) = \lim_{x_s \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial x_s} \right)_{V,T} V_w^\bullet \kappa_w \quad (\text{I-1-24})$$

avec κ_w la compressibilité de l'eau et $(\partial p / \partial x_s)_{V,T}$ une grandeur thermodynamique appelée *paramètre de Krichevskii* dans la littérature (Fernández-Prini *et al.*, 1992). Ce paramètre exprime le changement de la pression après l'introduction d'une particule de soluté dans le solvant à volume et température constants. Sa valeur est finie au voisinage du point critique du solvant.

Si le soluté est hydrophobe et d'une façon générale volatile (comportement de type non-électrolyte), la pression va augmenter. Le paramètre de Krichevskii a une valeur positive, et le volume molaire standard du soluté V_s^0 va diverger vers plus l'infini. En revanche, si le soluté ajouté est hydrophile et d'une façon générale non volatile (comportement de type électrolyte), les forces d'attraction entre le soluté et le solvant provoquent une chute de pression. Le paramètre de Krichevskii est négatif et V_s^0 diverge vers moins l'infini.

Par le fait que le volume du solvant a une valeur finie au point critique, l'équation (I-1-23) indique que le volume molaire partiel à dilution infinie (volume standard) diverge selon la compressibilité de l'eau à l'approche de son point critique. La direction de cette divergence est donnée par le signe du paramètre de Krichevskii ; ce signe est donc lié aux interactions soluté-solvant.

La **Figure I-1** ci-dessous montre les tendances à haute température pour un électrolyte fort comme NaCl , pour un non-électrolyte volatile (méthane) et un non-électrolyte polaire non volatile (acide borique).

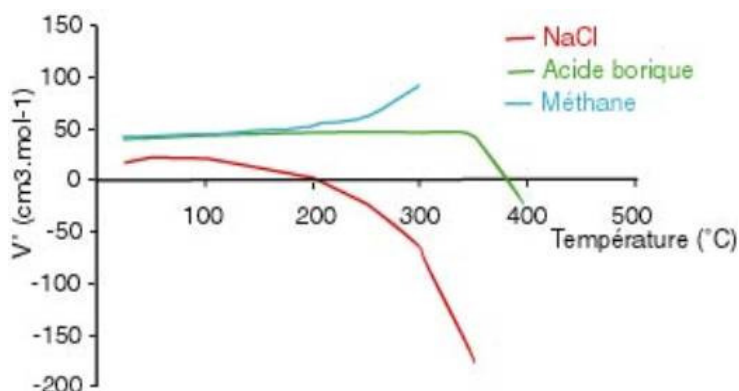


Figure I-1 : Comportement des volumes molaires standard pour trois solutés différents en fonction de la température à l'approche du point critique et à pression de saturation.

Enfin, la **Figure I-2** montre le comportement du volume molaire apparent de solutions diluées de chlorure de sodium en fonction de la température, au voisinage du point critique de l'eau (Majer *et al.*, 1991). Le volume montre un minimum pour le couple (température, pression) correspondant à la densité critique (*i.e.* maximum de la compressibilité de l'eau).

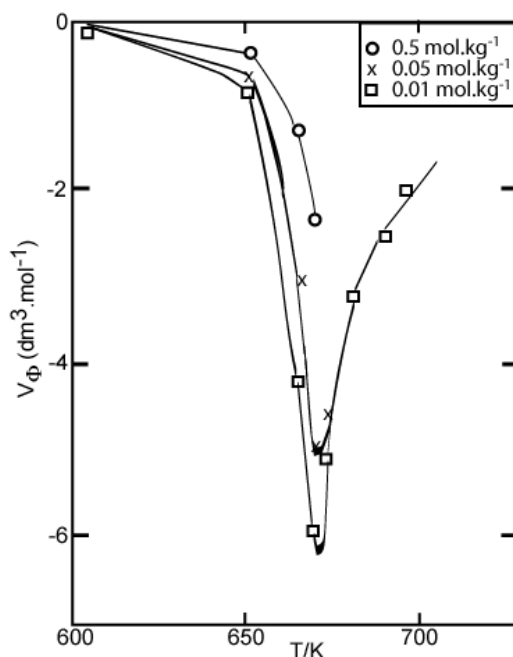


Figure I-2 : Évolution des volumes molaires apparents (en $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$) de solutions diluées de NaCl en fonction de la température à l'approche du point critique de l'eau (Majer *et al.*, 1991).

En ce qui concerne l'enthalpie, une analyse analogue peut être réalisée démontrant que cette propriété diverge également au point critique de l'eau. La divergence est contrôlée par l'expansivité de l'eau α_w qui évolue d'une façon analogue à la compressibilité κ_w . L'orientation de la divergence suit la même logique que dans le cas du volume.

$$\lim_{x_s \rightarrow 0} \left(\frac{\partial H_m}{\partial x_s} \right)_{T,p} = - \lim_{x_s \rightarrow 0} \left(\left(\frac{\partial p}{\partial x_s} \right)_{H,T} \left(\frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_{T,x_s} \right) = \lim_{x_s \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial x_s} \right)_{H,T} V_w^\bullet \alpha_w \quad (\text{I-1-25})$$

avec H_m l'enthalpie molaire de la solution.

L'évolution de la capacité calorifique d'un soluté est plus difficile à démontrer exactement. Par le fait qu'elle est liée avec la dérivée de l'enthalpie par rapport à la température, sa divergence suit essentiellement l'évolution de la dérivée de l'expansivité par rapport à la température, à pression constante :

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p \quad (\text{I-1-26})$$

La fonction (I-1-26) est croissante jusqu'à la température critique ($T < T_c$), puis décroissante ($T_c < T$). Les capacités calorifiques molaires apparentes prennent alors la forme d'un « S » en fonction de la température (Figure I-3) : elles chutent très abruptement à l'approche du point critique, puis augmentent très rapidement après le passage du point critique, avant de se stabiliser à une valeur légèrement inférieure. Ce comportement à l'approche du point critique est typique des électrolytes.

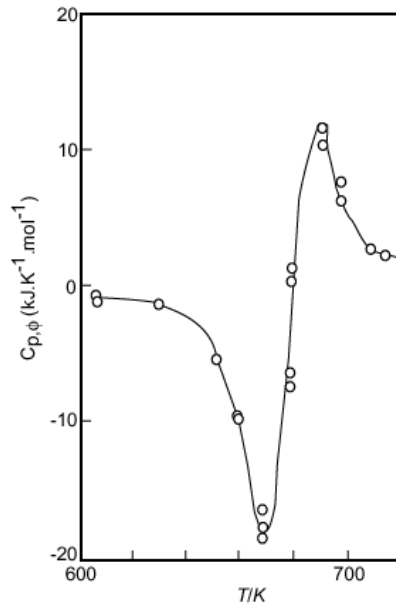


Figure I-3: Évolution des capacités calorifiques molaires apparentes (en $\text{kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) d'une solution diluée de NaCl ($0.0150 \text{ mol.kg}^{-1}$) en fonction de la température, à 32.2 MPa (White *et al.*, 1988).

CHAPITRE I.2: MODÈLES DE CORRÉLATION

Deux grands modèles sont utilisés pour décrire les propriétés thermodynamiques d'excès et standard en fonction de la température et de la pression : le modèle d'interaction ionique de Pitzer et le modèle révisé Helgeson-Kirkham-Flowers (H.K.F.), respectivement. Il existe d'autres modèles qui sont essentiellement des alternatives au modèle révisé H.K.F. ; des considérations pour un usage pratique de ces différents modèles sont énumérées par Majer *et al.* (2004).

Dans le cadre de ce travail, le modèle de Pitzer est présenté pour son utilisation dans l'extrapolation à dilution infinie des propriétés molaires apparentes (volumes et capacités calorifiques) afin d'obtenir les propriétés molaires standard. Le modèle révisé H.K.F. est un algorithme de corrélation utilisé pour l'estimation des propriétés thermodynamiques molaires standard.

I.2.1. Propriétés d'excès (interaction soluté-soluté) : modèle de Pitzer

I.2.1.1. Théorie de Debye-Hückel

Dans leur théorie des électrolytes, Debye et Hückel (1923) prennent pour modèle un électrolyte complètement dissocié en ions sphériques et rigides. L'interaction entre les ions est régie par les forces de Coulomb (interactions longues distances) : chaque ion est entouré par un groupe d'ions de charge opposée formant une atmosphère ionique. Le modèle de Debye-Hückel inclut la compétition entre les effets du mouvement thermique (provoquant le désordre) et les interactions de Coulomb (provoquant l'ordre). Dans cette théorie, toutes les forces d'interaction sont de nature coulombique, la taille de l'ion ne varie pas avec la force ionique et les ions de même signe n'interagissent pas entre eux. Elle est utilisée pour calculer le coefficient d'activité des ions mono ou divalents dans les solutions d'électrolytes. Pour une solution suffisamment diluée d'un électrolyte (molalité $< 0.01 \text{ mol.kg}^{-1}$), le coefficient d'activité d'un ion γ_i est défini par la loi limite de Debye-Hückel :

$$\log \gamma_i = - A z_i^2 \sqrt{I} \quad (\text{I-2-1})$$

avec A une constante dépendante de la température et de la pression (à 25°C , $A = 0.5092$) et I la force ionique telle que :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (\text{I-2-2})$$

avec m_i et z_i la molalité et la charge de l'ion i respectivement.

Pour des solutions ayant une molalité comprise entre 10^{-2} et 0.1 mol.kg^{-1} , le coefficient d'activité d'un ion γ_i est défini par une forme étendue de la loi de Debye-Hückel telle que :

$$\log \gamma_i = - \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \dot{a}_i B \sqrt{I}} \quad (\text{I-2-3})$$

avec B une constante dépendante de la température (à 25°C, $B = 0.3283$) et \dot{a}_i un paramètre d'approche minimale de l'ion i (paramètre géométrique relié à la taille en Angströms de l'ion i).

L'équation (I-2-3) n'est plus valable pour les solutions dont la molalité est supérieure à 0.1 mol.kg⁻¹ et pour des forces ioniques I modérées.

Le modèle de Debye-Hückel est bien adapté pour les solutions à faible force ionique, mais est limité pour des solutions ayant une force ionique importante et donc plus proches des solutions réelles. En effet, il ne tient compte que des forces coulombiques. Il suppose, de plus, que tous les électrolytes sont forts, que les ions ont une forme sphérique et enfin que la constante diélectrique est invariante. Aussi, de nouvelles équations ont été développées, prenant en compte les interactions électrostatiques ou les interactions entre ions de même charge et utilisant des paramètres utiles et observables. Le modèle de Pitzer, présenté en détail ci-dessous, en est le meilleur exemple.

I.2.1.2. Fonction de Gibbs d'excès et propriétés dérivées

Le modèle le plus largement répandu en géochimie aqueuse (< 300°C) est celui de Pitzer, qui a été développé pendant les années 70. Le système d'équations de Pitzer (Pitzer, 1973 ; Pitzer et Mayorga, 1973) est basé sur un modèle théorique des solutions d'électrolytes combinant l'équation de Debye-Hückel (interactions longues distances) avec un terme additionnel de la forme d'une équation virielle (interactions courtes distances). Ces équations semi-empiriques ou phénoménologiques, sont appliquées avec précision à haute force ionique, jusqu'à 6 mol.kg⁻¹ maximum (Pitzer et Kim, 1974). Elles ne tiennent pas compte de la distribution des espèces en solution, elles reconnaissent uniquement les ions libres. Cependant, il est bon d'inclure quelques espèces complexes dans la formulation du viriel, comme des espèces qui protonent ou déprotonent avec le pH. Ce modèle ne permet pas seulement la description des propriétés de la solution mais aussi des équilibres entre solution et sels minéraux (Harvie et Weare, 1980; Harvie *et al.*, 1984). Ce modèle a permis, par exemple, de reproduire la séquence évaporitique de l'eau de mer (Harvie *et al.*, 1980). Les méthodes virielles sont utilisées dans le modèle géochimique PHRQPITZ (Plummer *et al.*, 1988), et de façon optionnelle dans les modèles EQ3/EQ6 (Wolery, 1992), SOLMNEQ.88 (Kharaka *et al.*, 1988) et REACT (Bethke, 1994).

Ce modèle, orienté vers les propriétés d'excès (interaction soluté-soluté), permet la description du comportement de solutions ou de mélanges vers les hautes concentrations.

$$\frac{G^E}{w_w R T} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mu_{ijk} + \dots \quad (\text{I-2-4})$$

avec $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits; T la température absolue; $w_w = n_w / 55.5$ la conversion entre l'expression pour une mole et un kilogramme de soluté; $f(I)$ le modèle osmotique

de Debye-Hückel à dilution infinie (interactions longues distances) ; $m_{i,j,k}$ les molalités des solutés i, j, k ; λ_{ij} le coefficient viriel d'interaction binaire qui est le seul coefficient fonction de la force ionique (interaction entre l'ion i et l'ion j) ; μ_{ijk} le coefficient viriel d'interaction triple indépendant de la force ionique (interactions des cations i et j avec les anions k ou des anions i et j avec le cation k).

Le modèle de Debye-Hückel utilisé dans les équations de Pitzer n'est pas la formulation usuelle avec les charges, mais une formulation différente dérivée par Pitzer (1973) et appelée le *modèle osmotique de Debye-Hückel*. Le terme $f(I)$ devient égal à la loi limite de Debye-Hückel à dilution infinie (relation I-2-1) et est défini par :

$$f(I) = -\frac{4A_\phi I}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \quad (\text{I-2-5})$$

avec $b = 1.2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ (Pitzer, 1973) ; A_ϕ la pente de Debye-Hückel pour le coefficient osmotique exprimée par la relation suivante :

$$A_\phi = \frac{e^3 \sqrt{2\pi N_A \rho (4\pi\epsilon_0 kT)^{-3/2}}}{3} \quad (\text{I-2-6})$$

avec e la charge de l'électron $1.60217653 \times 10^{-19} \text{ C}$, N_A le nombre d'Avogadro ($6.0221415 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et ϵ_0 la permittivité du vide $8.8541878 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

Les quantités λ_{ij} et μ_{ijk} sont dépendantes de la température et de la pression. Pour des applications ultérieures, il est utile de remplacer les paramètres λ_{ij} et μ_{ijk} pour les ions par des coefficients du viriel notés B et C qui regroupent plusieurs coefficients d'interactions. Pour une solution binaire, on peut écrire :

$$\frac{G^E}{w_w RT} = f(I) + m^2(2v_+v_-)[B(I) + m(v_+z_+)C] \quad (\text{I-2-7})$$

avec v_+ le nombre de cations de charge z_+ et v_- le nombre d'anions de charge z_- ;

$$B = \beta^0 + \frac{2\beta^1 \left[1 - (1 + \alpha I^{1/2}) e^{-\alpha I^{1/2}} \right]}{\alpha^2 I} \quad \text{avec } \beta^0 \text{ et } \beta^1 \text{ des paramètres ajustables propres au sel et}$$

$$\alpha = 2.0 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}.$$

De manière générale, le volume V_s^0 et la capacité calorifique $C_{p,s}^0$ molaires standard s'écrivent selon la relation (I-1-14) :

$$V_s^\phi = V_s^0 + \frac{V^E}{n_s} = V_s^0 + RT \left(\frac{\partial (G^E / RT m w_w)}{\partial p} \right)_{T,m}$$

$$\text{d'où } V_s^\phi = V_s^0 + (v_+ + v_-)z_+ \left| z_- \right| \frac{A_{DH}^V}{2b} \ln(1 + b\sqrt{I}) + 2v_+v_-RT[B^V m + C^V m^2(v_+z_+)] \quad (\text{I-2-8})$$

$$\text{et } C_{p,s}^\phi = C_{p,s}^0 + \frac{C_p^E}{n_s} = C_{p,s}^0 + \left(\frac{\partial L_s^\phi}{\partial T} \right)_p \text{ avec } L_s^\phi = \frac{L}{n_s} = -RT^2 \left(\frac{\partial (G^E / RTmw_w)}{\partial T} \right)_{p,m}$$

$$\text{d'où } C_{p,s}^\phi = C_{p,s}^0 + (v_+ + v_-)z_+|z_-| \frac{A_{DH}^C}{2b} \ln(1 + b\sqrt{I}) - 2RT^2 v_+ v_- (B^C m + m^2 (v + z_+) C^C) \quad (\text{I-2-9})$$

avec V_s^0 et $C_{p,s}^0$ le volume et la capacité calorifique molaire standard, respectivement ; B^V , C^V et B^C , C^C les coefficients du viriel pour le volume et la capacité calorifique, respectivement ; A_{DH}^V et A_{DH}^C les pentes limites de Debye-Hückel pour le volume et la capacité calorifique, respectivement, définies par Archer et Wang (1990) telles que :

$$A_{DH}^V = -2A_\phi RT \left[\frac{3(\partial \varepsilon / \partial p)_T}{\varepsilon} - \frac{(\partial \rho / \partial p)_T}{\rho} \right], \text{ avec } A_\phi \text{ la pente de Debye-Hückel pour le coefficient}$$

osmotique définie par la relation (I-2-6),

$$\text{et } A_{DH}^C = \left(\frac{\partial A_{DH}^H}{\partial T} \right)_p, \text{ avec } A_{DH}^H = -6A_\phi RT \left[1 + \frac{T(\partial \varepsilon / \partial T)_p}{\varepsilon} + \frac{T(\partial \rho / \partial T)_p}{3\rho} \right] \text{ représentant la pente de}$$

Debye-Hückel pour l'enthalpie.

Conclusion

Les équations de Debye-Hückel sont simples à utiliser et générales car elles ne nécessitent pas de coefficients ajustables. Cependant, elles ne donnent pas de bons résultats à grande force ionique. Les méthodes virielles ou équations de Pitzer fournissent des résultats plus précis dans une large gamme de concentration mais elles sont très lourdes à appliquer et restreintes à des systèmes simples. De plus, elles renseignent peu ou pas sur la spéciation des espèces en solution ce qui est pourtant très important pour les géochimistes.

I.2.2. Propriétés standard (interaction soluté-solvant) : modèle H.K.F.

Le modèle développé par Helgeson et Kirkham (1976) et Helgeson *et al.* (1981) est pionnier dans la modélisation des propriétés thermodynamiques standard aux températures élevées. Les équations d'états de H.K.F. ont été développées originellement pour les solutions d'électrolytes où la constante diélectrique de l'eau a un effet majeur sur le processus de dissolution et les propriétés thermodynamiques. Ce modèle, révisé plusieurs fois par Tanger et Helgeson (1988), Shock *et al.* (1992) et Plyasunov et Shock (2001), est très largement adopté par la communauté des géochimistes pour traiter de nouvelles données expérimentales ou pour calculer des constantes d'équilibre thermodynamique pour les réactions hydrothermales. Il permet des calculs réalistes des propriétés molaires standard des ions en solution aqueuse jusqu'à 1000°C et 5000 bars.

Dans ce modèle, chaque propriété thermodynamique standard d'un électrolyte ou d'une espèce ionique est exprimée par la combinaison des propriétés intrinsèques de l'ion et des interactions ion-

solvant (*collapse* de la structure locale du solvant et solvation de l'ion). La contribution de *solvation* de l'ion est représentée par la fonction de Born, alors que les autres contributions appelées de *non-solvation* sont représentées par un terme empirique :

$$X^0 = \Delta X_h^0 + \Delta X_n^0$$

avec h la contribution de solvation et n la contribution de non-solvation.

Le modèle H.K.F. a été mis en application dans le logiciel SUPCRT¹, qui a été écrit entre 1974 et 1975 par J.V. Walther, D.H. Kirkham et H.C. Helgeson. La nouvelle version du programme de SUPCRT 92 (Johnson *et al.*, 1992) que nous avons utilisée, incorpore les équations d'états révisées de H.K.F. adaptées aux espèces aqueuses neutres et étendues à 5000 bars et 1000°C. Elle permet une description quantitative des contraintes d'équilibre sur les processus géochimiques dans une large gamme de pression-température. La base de données accompagnant ce logiciel gratuit est très importante. Elle est basée sur toute une série d'articles de Helgeson, Shock et collaborateurs, et est régulièrement mise à jour par le groupe de E.L. Shock (G.E.O.P.I.G.²). Les contributions majeures concernant les espèces ioniques et leurs complexes sont celles de Shock et Helgeson (1988) et Shock *et al.* (1997) pour les ions inorganiques, de Haas *et al.* (1995) pour des complexes de Terres Rares et de Sverjensky *et al.* (1997) et Shock *et al.* (1997) pour des complexes métalliques. Les références sur les travaux qui ont contribué au développement du modèle H.K.F. peuvent être trouvées dans la revue de Majer *et al.* (2004).

I.2.2.1. Équation de Born (*solvation*)

L'équation de Born (1920) est l'outil le plus simple pour calculer les propriétés thermodynamiques standard d'hydratation d'un ion en solution ; l'hydratation désignant la solvation spécifique pour l'eau. Elle peut être dérivée en considérant la différence d'énergie libre d'une sphère *dure* (de rayon ionique fixe) dans le vide et dans un solvant considéré comme un milieu diélectrique continu depuis la surface jusqu'à une distance infinie de l'ion. Helgeson et collaborateurs ont introduit une forme modifiée en remplaçant le rayon *réel* de l'ion par le rayon *effectif* r_{eff} . Ce dernier correspond au rayon ionique r_x modifié par une fonction complexe de la température et de la pression (Tanger et Helgeson, 1988 ; Shock *et al.*, 1992), basée sur des données thermodynamiques de $NaCl(aq)$ à des températures élevées : $r_{eff} = r_x + 0.94|z|$ (avec r_x en Å) pour les cations et $r_{eff} = r_x$ pour les anions. Il en résulte que l'équation de Born modifiée (**relation I-2-10**) est identique à sa version originale pour les anions.

$$\Delta_i G_s^0 = \frac{N_A z_i^2 e^2}{8 \pi \epsilon_0 r_{eff}} \left(\frac{1}{\epsilon_r} - 1 \right) = \omega \left(\frac{1}{\epsilon_r} - 1 \right) \quad (\text{I-2-10})$$

¹ abbréviation de « supercritique ».

² Group Exploring Organic Processes In Geochemistry (<http://geopig.asu.edu/>).

avec N_A le nombre d'Avogadro ($6.0221415 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), z_i la charge ionique, e la charge électrique élémentaire ($1.60217653 \times 10^{-19} \text{ C}$), ϵ_0 la permittivité du vide $8.8541878 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, ϵ_r la permittivité relative sans dimension (constante diélectrique) de l'eau, et ω le coefficient de Born. Pour les non-électrolytes, ω est considéré comme un paramètre ajustable indépendant de la température et de la pression (Shock *et al.*, 1989).

En dérivant l'équation (I-2-10) par rapport à la température et à la pression, on obtient la contribution de solvation pour le volume ΔV_h^0 et pour la capacité calorifique $\Delta C_{p,h}^0$:

$$\Delta V_h^0 = \left(\frac{\partial_h \Delta G^0}{\partial p} \right)_T = -\omega Q + \left(\frac{1}{\epsilon_r} - 1 \right) \left(\frac{\partial \omega}{\partial p} \right)_T \quad (\text{I-2-12})$$

$$\Delta C_{p,h}^0 = -T \left(\frac{\partial^2 \Delta_h G^0}{\partial T^2} \right)_p = \omega T X + 2TY \left(\frac{\partial \omega}{\partial T} \right)_p - T \left(\frac{1}{\epsilon_r} - 1 \right) \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial T^2} \right)_p \quad (\text{I-2-13})$$

avec les fonctions de Born Q , X , Y , définies par :

$$Q = - \left[\frac{\partial(1/\epsilon_r)}{\partial p} \right]_T = \frac{1}{\epsilon_r^2} \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial p} \right)_T, \quad X = \left[\frac{\partial Y}{\partial T} \right]_p = \frac{1}{\epsilon_r^2} \left[\left(\frac{\partial^2 \epsilon_r}{\partial T^2} \right)_p - \frac{2}{\epsilon_r} \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right)_p^2 \right]$$

$$\text{et } Y = - \left[\frac{\partial(1/\epsilon_r)}{\partial T} \right]_p = \frac{1}{\epsilon_r^2} \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right)_p$$

La contribution de solvation joue un rôle important à haute température. L'utilisation du modèle basé sur l'équation de Born est justifiée dans le cas des électrolytes (raison du développement du modèle H.K.F.), mais pas dans le cas des non-électrolytes. D'autre part, le modèle de Born ne donne pas une interprétation physique correcte de l'hydratation du soluté car il ne prend pas en compte les changements importants de la compressibilité du solvant près du soluté quand la température augmente.

I.2.2.2. Partie empirique (*non-solvation*)

La contribution de *non-solvation* peut-être exprimée de façon empirique (Tanger et Helgeson, 1988), à l'aide de deux expressions avec six paramètres ajustables : a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , c_1 et c_2 , caractéristiques des ions aqueux. La contribution de *non-solvation* est importante à basse température et tend vers moins l'infini à 228 K.

Pour le volume molaire standard, la contribution de *non-solvation* peut être représentée par l'équation suivante :

$$\Delta V_n^0 = a_1 + \frac{a_2}{\Psi + p} + \left(a_3 + \frac{a_4}{\Psi + p} \right) \left(\frac{1}{T - \Theta} \right) \quad (\text{I-2-14})$$

avec $\Psi = 260 \text{ MPa}$ et $\Theta = 228 \text{ K}$.

De la même façon, la contribution de *non-solvation* pour la capacité calorifique molaire standard s'exprime en fonction de la température et de la pression. La dépendance de $\Delta C_{p,n}^0$ en fonction de la température peut être représentée par une fonction asymptotique de la température de la forme :

$$\Delta C_{p,n}^0 = c_1 + c_2 \left(\frac{1}{T - \Theta} \right)^2 \quad (\text{I-2-15})$$

avec $\Theta = 228 \text{ K}$.

En tenant compte de la relation thermodynamique : $\left(\frac{\partial^2 \bar{V}^0}{\partial T^2} \right)_p = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \bar{C}_p^0}{\partial p} \right)_T$, la combinaison

des équations (I-2-14) et (I-2-15) conduit à l'expression :

$$\Delta C_{p,n}^0 = c_1 + c_2 \left(\frac{1}{T - \Theta} \right)^2 - 2T \left(\frac{1}{T - \Theta} \right)^3 \left(a_3 (p - p_r) + a_4 \ln \left(\frac{\Psi + p}{\Psi + p_r} \right) \right) \quad (\text{I-2-16})$$

avec $\Theta = 228 \text{ K}$, $p_r = 0.1 \text{ MPa}$ et $\Psi = 260 \text{ MPa}$.

I.2.2.3. Expression des grandeurs molaires standard

En combinant les équations (I-2-12) et (I-2-14), le volume molaire standard dans le modèle H.K.F. s'écrit :

$$V^0 = \Delta V_n^0 + \Delta V_h^0 = a_1 + \frac{a_2}{\Psi + p} + \left(a_3 + \frac{a_4}{\Psi + p} \right) \left(\frac{1}{T - \Theta} \right) - \omega Q + \left(\frac{1}{\varepsilon_r} - 1 \right) \left(\frac{\partial \omega}{\partial T} \right)_p \quad (\text{I-2-17})$$

De façon similaire, la capacité calorifique molaire standard s'exprime par la somme des relations (I-2-13) et (I-2-16) :

$$\begin{aligned} C_p^0 &= \Delta C_{p,n}^0 + \Delta C_{p,h}^0 \\ C_p^0 &= c_1 + c_2 \left(\frac{1}{T - \Theta} \right)^2 - 2T \left(\frac{1}{T - \Theta} \right)^3 \left(a_3 (p - p_r) + a_4 \ln \left(\frac{\Psi + p}{\Psi + p_r} \right) \right) + \omega T X + 2TY \left(\frac{\partial \omega}{\partial T} \right)_p \\ &\quad - T \left(\frac{1}{\varepsilon_r} - 1 \right) \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial T^2} \right)_p \end{aligned} \quad (\text{I-2-18})$$

Nous pouvons exprimer l'énergie libre de Gibbs standard de formation³ $\Delta_f G^0$ d'une espèce aqueuse:

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f G_{T_r, p_r}^0 + (G_{T, p}^0 - G_{T_r, p_r}^0)$$

$$\text{et } G_{T, p}^0 - G_{T_r, p_r}^0 = -S_{T_r, p_r}^0 (T - T_r) + \int_{T_r}^T C_{p_r}^0 dT - T \int_{T_r}^T C_{p_r}^0 d \ln T + \int_{p_r}^p V_T^0 dP$$

³ Il s'agit en fait d'une grandeur apparente introduite par Helgeson comme les contributions pour les éléments ne sont pas prises en compte.

avec $\Delta_f G_{T_r, p_r}^0$ l'énergie libre de Gibbs de formation d'une espèce à partir des éléments à la température et la pression de référence ($T_r = 298.15$ K et $p_r = 1$ bar) et $(G_{T, p}^0 - G_{T_r, p_r}^0)$ la différence entre l'énergie de Gibbs de formation à la température et pression de l'étude et celle prise aux conditions de référence.

Il s'en suit :

$$\begin{aligned} \Delta G^0 = & \Delta_f G^0 - S_{T_r, p_r}^0 (T - T_r) - c_1 \left[T \ln \left(\frac{T}{T_r} \right) - T + T_r \right] + a_1 (p - p_r) + a_2 \ln \left(\frac{\Psi + p}{\Psi + p_r} \right) \\ & - c_2 \left\{ \left[\left(\frac{1}{T - \Theta} \right) - \left(\frac{1}{T_r - \Theta} \right) \right] \left(\frac{\Theta - T}{\Theta} \right) - \frac{T}{\Theta^2} \ln \left[\frac{T_r (T - \Theta)}{T (T_r - \Theta)} \right] \right\} \\ & + \left(\frac{1}{T - \Theta} \right) \left[a_3 (p - p_r) + a_4 \ln \left(\frac{\Psi + p}{\Psi + p_r} \right) \right] + \omega \left[Y_{T_r, pr} (T - T_r) + \frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_{T_r, pr}} \right] \end{aligned} \quad (\text{I-2-19})$$

Conclusion

Le modèle H.K.F. originellement développé pour les propriétés standard des électrolytes est toujours une méthode de choix pour les solutés ioniques au regard de l'importante base de données intégrée dans le logiciel SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992). En revanche, son usage pour les non-électrolytes n'est pas tout à fait justifié. En effet, son extension aux non-électrolytes a été faite, pour des raisons pratiques, par simple analogie avec les électrolytes, sans aucune justification théorique. Le modèle n'est pas fiable près des conditions critiques où la compressibilité du solvant est forte. Une révision majeure a donc été apportée par Plyasunov et Shock (2001), tenant compte des derniers résultats expérimentaux pour les électrolytes et les non-électrolytes. Enfin, nous présentons ci-dessous un tableau comparatif des modèles de Pitzer et de H.K.F. (**Tableau I-1**).

Tableau I-1 : Comparatif des modèles de Pitzer et de H.K.F

| Modèle de PITZER | Modèle révisé H.K.F. |
|--|--|
| Type d'interactions | |
| Soluté - Soluté | Soluté - Solvant |
| Type de propriétés | |
| Excès | Standard |
| Types d'applications | |
| Obtention des coefficients d'activité γ | Obtention des constantes d'équilibre des réactions K |
| Principe du modèle | |
| Extension de la théorie de Debye-Hückel modifiée | Extension de la théorie de Born modifiée |
| Extension vers les non-électrolytes | |
| Logique | Empirique |
| Considération des espèces ioniques | |
| Formulée pour les sels | Formulée pour les ions |

CHAPITRE I.3:

APERÇU DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES ET STRATÉGIE EXPÉRIMENTALE ADOPTÉE

Ce chapitre répertorie l'ensemble des données expérimentales volumiques et calorimétriques disponibles pour les sels de lanthanides. L'acquisition de ces propriétés commence dès les années 70 avec l'équipe de Spedding et continue jusqu'à présent avec le développement de nouveaux appareillages. Les différents résultats ainsi obtenus sont comparés et à l'issue de cette étude bibliographique, nous décidons de la stratégie expérimentale à adopter pour notre étude.

I.3.1. Inventaire - Historique

Des valeurs expérimentales fiables sont disponibles pour la plupart des ions aqueux chargés simplement ou doublement, mais très peu de données existent pour les cations trivalents, notamment sur le comportement des sels chargés de type 3-1, ainsi que sur l'effet du rayon ionique sur les interactions ion-ion et ion-solvant. Les Terres Rares sont donc les candidates idéales pour mener à bien ce projet car elles existent toutes à l'état d'ions trivalents en solution et présentent une baisse du rayon ionique tout au long de leur série.

Dans les années 1960-70, l'équipe de Spedding de l'université d'Iowa (Ames, Iowa, USA) a développé un programme continu de mesures des propriétés thermodynamiques et de transport des solutions de Terres Rares dans une gamme de concentration allant de la haute dilution jusqu'à la saturation. Spedding et ses collaborateurs ont alors mesuré différentes propriétés (volume, chaleur de dilution, viscosité, capacité calorifique, entropie,...) sur des chlorures, nitrates et perchlorates de lanthanides à 25°C et 0.1 MPa. Nous ne parlerons ici que des mesures volumiques et de capacités calorifiques. Les principales approches expérimentales sont brièvement décrites dans le **Chapitre I.5**. L'équipe de Spedding a considéré ces solutions de sels de lanthanides comme des systèmes binaires, sans se soucier du problème de l'hydrolyse (l'eau étant le solvant et le sel de lanthanide le soluté).

Pour les mesures des propriétés volumiques, trois méthodes différentes ont été utilisées : hydrostatique, pycnométrie et dilatométrie (techniques type *batch*, cf. paragraphe I.5.1.1.). Spedding *et al.* (1966) ont mesuré par la méthode hydrostatique (*magnetic float method*) les densités de quatorze solutions de sels de lanthanides pour des molalités comprises entre 0.002 et 0.2 mol.kg⁻¹ : chlorures de *La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er* et *Yb* et nitrates de *La, Nd, Er* et *Yb*. Utilisant la même approche, Spedding *et al.* (1974) ont fait de nouvelles mesures de densités sur les mêmes sels de lanthanides et aussi sur des perchlorates de lanthanides, sur une même gamme de concentration (0.0015 à 0.15 mol.kg⁻¹): perchlorates de *La, Nd, Gd, et Lu*, nitrates de *Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm* et

Lu, et chlorures de *Eu*, *Tm* et *Lu*. Par la suite, à l'aide d'un pycnomètre Sprengel-Ostwald, Spedding et ses collaborateurs se sont intéressés aux perchlorates (Spedding *et al.*, 1975b) et aux chlorures de *La*, *Pr*, *Nd*, *Sm*, *Eu*, *Gd*, *Tb*, *Dy*, *Ho*, *Er*, *Tm*, *Yb* et *Lu* (Spedding *et al.*, 1975a). Enfin par la méthode dilatométrique, les densités de *LaCl₃*, *PrCl₃*, *NdCl₃* (Gildseth *et al.*, 1975) et de *SmCl₃*, *GdCl₃*, *DyCl₃*, *ErCl₃*, *YbCl₃* (Habenschuss et Spedding, 1976) ont été déterminées entre 5 et 80°C. Les coefficients mécaniques des solutés ont également été déterminés. Les seules données volumiques sur les cations lanthanides publiées par l'équipe de Spedding sont données dans Spedding *et al.* (1974).

Pour la détermination des capacités calorifiques, Spedding et son équipe ont utilisé un calorimètre adiabatique, décrit par Spedding et Jones (1966). Ils ont mesuré les capacités calorifiques des solutions de chlorures de *La*, *Nd*, *Dy*, *Er*, *Yb* (Spedding et Jones, 1966), *Pr*, *Sm*, *Eu*, *Gd*, *Tb*, *Ho*, *Tm* et *Lu* (Spedding *et al.*, 1975d), de perchlorates de *La*, *Pr*, *Nd*, *Sm*, *Gd*, *Eu*, *Tb*, *Dy*, *Ho*, *Er*, *Tm*, *Yb* et *Lu* (Spedding *et al.*, 1975c) et de nitrates de *La*, *Pr*, *Nd*, *Sm*, *Gd*, *Tb*, *Ho*, *Er*, *Tm*, *Yb* et *Lu* (Spedding *et al.*, 1979).

De façon générale, la détermination des volumes et des capacités calorifiques molaires apparents s'est faite par extrapolation d'équations empiriques ou semi-empiriques (si introduction de la contrainte de Debye-Hückel) de la forme :

$$X_s^\phi = \sum_{i=0}^n A_i m^{i/2} = A_0 + A_1 m^{1/2} + A_2 m + A_3 m^{3/2} + A_4 m^2 + A_5 m^{5/2} + A_6 m^3$$

avec $X_s^\phi = V_s^\phi$ ou $C_{p,s}^\phi$; le nombre de paramètres $n = 3$ à 6 ; m la molalité.

Dans les années 70, les appareillages évoluent avec l'apparition de techniques à écoulement qui ont permis de mesurer plus précisément des solutions hautement diluées (techniques type *flow*, cf. **paragraphe I.5.1.2.**). L'équipe de Tremaine de l'université St John (Newfoundland, Canada) a mesuré des densités et des capacités calorifiques sur le chlorure de lanthane (Xiao et Tremaine, 1996), sur les perchlorates de *La*, *Gd* (Xiao et Tremaine, 1996), *Nd*, *Eu*, *Er*, et *Yb* (Xiao et Tremaine, 1996, 1997a), de 10 à 55°C, à basse pression, en utilisant un densimètre à tube vibrant Sodev 03D (Picker *et al.*, 1974) et un microcalorimètre à écoulement Sodev CP-C (Picker *et al.*, 1971), respectivement. Des mesures de densité à plus haute pression ont été réalisées en collaboration avec l'équipe de Simonson du Laboratoire National d'Oak Ridge (Tennessee, USA), qui a développé un densimètre à tube vibrant (Simonson *et al.*, 1994) utilisant l'électronique du densimètre Anton Paar (utilisation d'électro-aimant). Ils ont travaillé uniquement sur des triflates de lanthane et de gadolinium (Xiao *et al.*, 1996, 1999), seules données disponibles actuellement sur ces sels. Les résultats des mesures volumiques pour le triflate de gadolinium jusqu'à 200°C et 26 MPa sont uniques dans leur genre (Xiao *et al.*, 1999). Aucune mesure concernant les capacités calorifiques de triflates de lanthanides n'a été réalisée. Contrairement à l'équipe de Spedding, Tremaine et ses collaborateurs ont considéré leurs solutions de sels de lanthanides comme des systèmes ternaires. En effet, toutes leurs solutions contiennent un excès d'acide (chlorhydrique, perchlorique ou triflique selon le cas) afin d'empêcher l'hydrolyse des

solutions. Baes et Mesmer (1976) passent en revue l'hydrolyse des Ln^{3+} et concluent que $Gd^{3+}(aq)$ ne subit pas d'hydrolyse appréciable à 25°C dans les solutions ayant un pH inférieur à 6 et une molalité inférieure à 0.1 mol.kg⁻¹. Xiao et Tremaine (1996) confirment ce résultat en démontrant que les volumes et les capacités calorifiques molaires apparents des solutions de $La(ClO_4)_3$ et de $Gd(ClO_4)_3$ avec un pH compris entre 3.3 et 5.3 sont en accord avec ceux des solutions ayant un excès d' $HClO_4$ de 0.01 mol.kg⁻¹, après que la contribution d' $HClO_4(aq)$ ait été soustraite par la règle de Young et Smith (1954).

L'équipe de Tremaine a donc utilisé la règle de Young pour corriger les volumes des sels de lanthanides de cet excès d'acide, la correction étant d'environ 1 cm³.mol⁻¹. Les propriétés molaires apparentes des solutions sont déterminées et corrélées en fonction de la molalité par le modèle d'interaction ionique de Pitzer (**équations I-2-8 et I-2-9**) en utilisant seulement trois paramètres ajustables X_s^0 , β^0 et β^1 , le troisième coefficient du viriel C étant négligé.

Enfin à partir des années 2000, l'équipe de Hakin de l'université de Lethbridge (Alberta, Canada) utilise la même approche que celle de l'équipe de Tremaine (système ternaire, appareillages à écoulement, extrapolation à dilution infinie des propriétés apparentes à l'aide du modèle de Pitzer) pour mesurer les propriétés volumiques et calorimétriques des chlorures de *Yb*, *Dy*, *Sm* et *Gd* (Hakin *et al.*, 2003b), de perchlorates de *Yb*, *Dy*, *Sm* (Hakin *et al.*, 2003a), *Pr*, *Gd*, *Ho* et *Tm* (Hakin *et al.*, 2004b) et de nitrates de *Pr*, *Gd* et *Ho* (Hakin *et al.*, 2005) jusqu'à 50-55°C et 0.1 MPa. Seule l'étude volumique du perchlorate d'ytterbium et de l'acide perchlorique a été réalisée jusqu'à 150°C et 30 MPa (Hakin *et al.*, 2004a). En collaboration avec Marriott et Rard, des mesures concernant les sulfates de *La*, *Pr*, *Nd*, *Eu*, *Dy*, *Ho* et *Lu* ont été également réalisées à 25°C et 0.1 MPa (Marriott *et al.*, 2001), mais la formation de complexes a rendu difficile l'interprétation des données thermodynamiques. Les instruments utilisés sont de type Picker : densimètre SODEV et microcalorimètre, mais ils ont également développé un densimètre à tube vibrant et écoulement à détection optique (Hakin *et al.*, 1998). On peut remarquer que les modes de corrélation se sont « standardisés » depuis les travaux de Spedding avec l'utilisation préférentielle du modèle de Pitzer (au maximum quatre paramètres ajustables) sur les équations semi-empiriques (cinq à six paramètres ajustables).

Les **Tableaux I-2 et I-3** résument les références bibliographiques sur les données densimétriques et calorimétriques des sels de lanthanides.

Tableau I-2 : Références bibliographiques des données densimétriques et volumiques sur les sels de lanthanides.

| Système | Cations (X ³⁺) | Anions (X ¹⁻) ₃ | Molalité (mol.kg ⁻¹) | Température (°C) | Pression (MPa) | Méthodes expérimentales | Extrapolation à dilution infinie | Références |
|----------|---|---|--|---------------------------|-------------------------|--|-------------------------------------|---|
| binaire | La,Pr,Nd,Sm,Gd Tb,Dy,Ho,Er,Yb | Cl | 0.002 à 0.2 | 25 | 0.1 | hydrostatique | Semi-empiriques (3 paramètres) | Spedding <i>et al.</i> , 1966 |
| | La,Nd,Er,Yb Eu,Tm,Lu | NO ₃ Cl | Semi-empiriques (4 à 6 paramètres) | | | | | Spedding <i>et al.</i> , 1974 |
| | Pr,Sm,Eu,Gd,Tb Dy,Ho,Tm,Lu | NO ₃ | | | | | Spedding <i>et al.</i> , 1975a | |
| | La,Nd,Gd,Lu | ClO ₄ | 0.0015 à 0.15 | | | | 0.1 | pycnométrique |
| | La,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu | Cl | 0.02 à saturation | 5 à 80 | 0.1 | dilatométrique | Gildseth <i>et al.</i> , 1975 | |
| | La,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu | ClO ₄ | 0.05 à saturation | | | | Habenschuss et Spedding, 1976 | |
| | La,Pr,Nd Sm,Gd,Dy,Er,Yb | Cl | 0.1 à 3.5 | | | | Xiao et Tremaine, 1996 | |
| ternaire | La,Gd La | ClO ₄ Cl | 0.05 à 0.7 | 10,25,40,55 et 65 | 0.1 | densimètre à tube vibrant et écoulement SODEV 03D densimètre à tube vibrant et écoulement SODEV 03D densimètre Anton Paar DMA 60 densimètre à tube vibrant <i>Oak Ridge</i> | Pitzer (3 paramètres) | Xiao <i>et al.</i> , 1996 Xiao <i>et al.</i> , 1999 Marriott <i>et al.</i> , 2001 Hakin <i>et al.</i> , 2003a Hakin <i>et al.</i> , 2003b Hakin <i>et al.</i> , 2004b Hakin <i>et al.</i> , 2004a Hakin <i>et al.</i> , 2005 |
| | Nd,Eu,Er,Yb | ClO ₄ | 0.05 à 0.7 | 10,25,40 et 55 | 0.1 | | | |
| | La,Gd | CF ₃ SO ₃ | 0.06 à 0.7 0.058 à 0.72 | 5,25 et 45 100,150,199 | 0.1, 7 et 30 7 et 26 | | | |
| | Gd | | 0.005 à 0.43 0.02 à 0.4 0.03 à 0.4 | 25 15,25,40,55 | | | | |
| | Pr,Gd,Ho,Tm | ClO ₄ | 0.01 à 0.2 | 75,100,125,150 | 10, 20 et 30 | Densimètre Anton Paar écoulement tube vibrant SODEV 02D densimètre à tube vibrant et écoulement à détection optique densimètre à tube vibrant et écoulement SODEV 02D | | |
| ternaire | Yb | ClO ₄ | 0.02 à 0.25 | 10, 20 et 30 | 0.1 | densimètre à tube vibrant et écoulement à détection optique densimètre à tube vibrant et écoulement SODEV 02D | Pitzer (3 paramètres) | |
| | Pr,Gd,Ho | NO ₃ | 0.02 à 0.5 | 15,25,40,55 | | | | |

Tableau I-3: Références bibliographiques des données calorimétriques sur les sels de lanthanides.

| Système | Cations (X^{3+}) | Anions (X^{-}) ₃ | Molalité (mol.kg ⁻¹) | Température (°C) | Pression (MPa) | Méthodes expérimentales | Extrapolation à dilution infinie | Références |
|----------|-------------------------|---------------------------------|--|-------------------|----------------|-------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| binaire | La,Nd,Dy,Er,Yb | Cl | 0.1 à saturation | 25 | 0.1 | calorimètre adiabatique | Empiriques (5-6 paramètres) | Spedding et Jones, 1966 |
| | La,Pr,Nd,Sm,Gd,Eu,Tb | ClO ₄ | | | | | | Spedding <i>et al.</i> , 1975c |
| | Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu | Cl | | | | | | Spedding <i>et al.</i> , 1975d |
| | Pr,Sm,Eu,Gd,Tb,Ho,Tm,Lu | NO ₃ | | | | | | Spedding <i>et al.</i> , 1979 |
| ternaire | La,Pr,Nd,Sm,Gd,Tb | Cl | 0.05 à 0.7 | 10,25,40,55 et 65 | 0.1 | microcalorimètre à écoulement SODEV | Pitzer (3 paramètres) | Xiao et Tremaine, 1996 |
| | Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu | ClO ₄ | | 10,25,40 et 55 | | | | Xiao et Tremaine, 1997a |
| | La | ClO ₄ | | | | | | |
| ternaire | Nd,Eu,Er,Yb | ClO ₄ | 0.02 à 0.4 0.03 à 0.4 0.01 à 0.2 0.02 à 0.5 | 15,25,40 et 55 | 0.1 | microcalorimètre à écoulement SODEV | Pitzer (3 paramètres) | Hakin <i>et al.</i> , 2003a |
| | Yb,Dy,Sm,Gd | Cl | | | | | | Hakin <i>et al.</i> , 2003b |
| | Pr, Gd, Ho, Tm | ClO ₄ | | | | | | Hakin <i>et al.</i> , 2004b |
| | Pr,Gd,Ho | NO ₃ | | | | | | Hakin <i>et al.</i> , 2005 |

Conclusions : L'étude bibliographique a montré, d'une part, l'évolution dans la détermination des volumes et des capacités calorifiques des sels de lanthanides liée au développement des techniques expérimentales (technique à écoulement de type Picker), depuis les années 70 jusqu'à nos jours. D'autre part, elle a montré la diversité des anions utilisés (chlorure, nitrate, perchlorate, triflate, sulfate) avec pour chacun leur part d'efficacité pour accéder aux propriétés thermodynamiques des cations lanthanides. A dilution infinie, les systèmes aqueux sulfatés sont dominés par la formation des espèces $Ln(SO_4)^+(aq)$ et $Ln(SO_4)_2^-(aq)$ (Marriott *et al.*, 2001). Cependant, dans les systèmes chlorés dilués, la formation des espèces $LnCl^{2+}(aq)$ et $LnCl_2^+(aq)$ a une contribution mineure sur les propriétés thermodynamiques (Hakin *et al.*, 2003b). L'anion nitrate (NO_3^-), lui, présente un degré de complexation supérieur à celui des chlorures, mais inférieur à celui des systèmes sulfatés (Hakin *et al.*, 2005). Enfin, les cations lanthanides forment des complexes très faibles avec l'anion perchlorate ClO_4^- (Chen et Detellier, 1992 ; Hakin *et al.*, 2003a, 2004b), mais ce dernier se décompose à haute température. On peut donc définir une sorte d'anion *idéal* qui nous permettra d'accéder aux propriétés thermodynamiques des ions lanthanides dans une large gamme de température et de pression : l'anion triflate $-CF_3SO_3^-$ (ou trifluorométhanesulfonate) se montre être le meilleur candidat. Palmer et Drummond (1988) ont utilisé cet anion comme alternative à l'anion perchlorate dans les expériences hydrothermales nécessitant des anions non-complexants et non-oxydants. L'anion triflate possède un groupe à liaison hydrogène ($-SO_3^-$) et un groupe hydrophobe ($-CF_3$). Avec une faible basicité, c'est un faible agent complexant avec la plupart des cations métalliques, et donc avec les cations lanthanides lesquels sont autrement facilement complexés en solution aqueuse aux températures élevées (Smith et Martell, 1976, 1989 ; Wood, 1990a et Millero, 1992). En plus, les sels de triflate ont une très forte stabilité calorimétrique et résistent à la fois aux clivages réducteurs et oxydants.

I.3.2. Comparaison des différentes données expérimentales

Les travaux de Spedding et de ses collaborateurs sur les ions et les sels de lanthanides sont remarquables à plusieurs titres. D'une part, c'est le premier travail complet sur les propriétés thermodynamiques des cations lanthanides, et d'autre part, ce travail est incorporé dans la base de données du modèle géochimique révisé Helgeson-Kirkham-Flowers. En effet, Shock et Helgeson (1988) ont utilisé les données expérimentales sur les nitrates (Spedding *et al.*, 1966, 1979), chlorures (Spedding *et al.*, 1966, 1975a, 1975d; Gildseth *et al.*, 1975) et perchlorates (Spedding *et al.*, 1975b, 1975c) de lanthanides pour estimer les paramètres des cations lanthanides afin de connaître leurs propriétés aux températures et pressions élevées.

I.3.2.1. Volumes molaires standard

Sels de lanthanides

L'évolution des volumes molaires standard des nitrates (Spedding *et al.*, 1966, 1974 ; Hakin *et al.*, 2005), chlorures (Spedding *et al.*, 1966, 1974, 1975a ; Habenschuss et Spedding, 1976 ; Xiao et Tremaine, 1996 ; Hakin *et al.*, 2003b) et perchlorates (Spedding *et al.*, 1974, 1975b ; Xiao et Tremaine, 1996, 1997a ; Hakin *et al.*, 2003a) de lanthanides à travers leur série à 25°C et 0.1 MPa est représentée sur les **Figures I-4, I-5 et I-6**, respectivement. Marriott *et al.* (2001) ont réexaminé les données volumiques disponibles dans la littérature pour les nitrates (Spedding *et al.*, 1966, 1974), chlorures (Spedding *et al.*, 1966, 1974) et perchlorates (Spedding *et al.*, 1974 ; Xiao et Tremaine, 1996, 1997a) de lanthanides, et ont calculé de nouveaux volumes molaires standard en utilisant une équation étendue de Debye-Hückel (*cf.* équation (10) dans l'article de Marriott *et al.*, 2001). Pour un même sel de lanthanides, les données des volumes molaires standard sont globalement en accord raisonnable les unes avec les autres, indépendamment de la technique instrumentale utilisée.

Sur la **Figure I-4**, seule la valeur de V_s^0 de $Pr(NO_3)_3(aq)$ à 25°C mesurée par Hakin *et al.* (2005) est plus grande que celle rapportée par Spedding, les valeurs de V_s^0 pour $Gd(NO_3)_3(aq)$ et $Ho(NO_3)_3(aq)$ étant similaires à $\pm 1 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ avec les données de Spedding. Cependant, le V_s^0 de $Pr(NO_3)_3(aq)$ est en accord ($\pm 1 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$) avec la nouvelle valeur obtenue par Marriott *et al.* (2001). On voit donc l'importance dans le choix du mode d'extrapolation.

Sur la **Figure I-5**, la valeur de V_s^0 de $LaCl_3(aq)$ de Xiao et Tremaine (1996) est en très bon accord avec la valeur de Spedding *et al.* (1966) à $\pm 0.2 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$, ainsi qu'avec la donnée de Habenschuss et Spedding (1976), mais en désaccord avec la valeur de Gildseth *et al.* (1975) qui est supérieure d'environ $2 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$. De plus, cette donnée de Xiao et Tremaine (1996) est en bon accord avec la valeur rapportée par Spitzer *et al.* (1979) de $14.6 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$, et avec celle déterminée par Marriott *et al.* (2001), valeur extrapolée à l'aide des données expérimentales de Spedding *et al.* (1966), Spitzer *et al.* (1979) et Xiao et Tremaine (1996). D'autre part, les valeurs des V_s^0 de $LaCl_3(aq)$, $PrCl_3(aq)$ et de $NdCl_3(aq)$ obtenues par Gildseth *et al.* (1975) sont systématiquement plus grandes que celles obtenues par Habenschuss et Spedding (1976), alors que tous deux ont utilisé la même méthode dilatométrique. Cette différence est seulement le reflet du mode d'extrapolation. En effet, Gildseth *et al.* (1975) ont utilisé une équation empirique pour obtenir leurs volumes standard. Aussi, Habenschuss et Spedding (1976) ont repris les mesures expérimentales de Gildseth *et al.* (1975) et les ont corrélées à l'aide d'une équation semi-empirique prenant en compte la contrainte de Debye-Hückel.

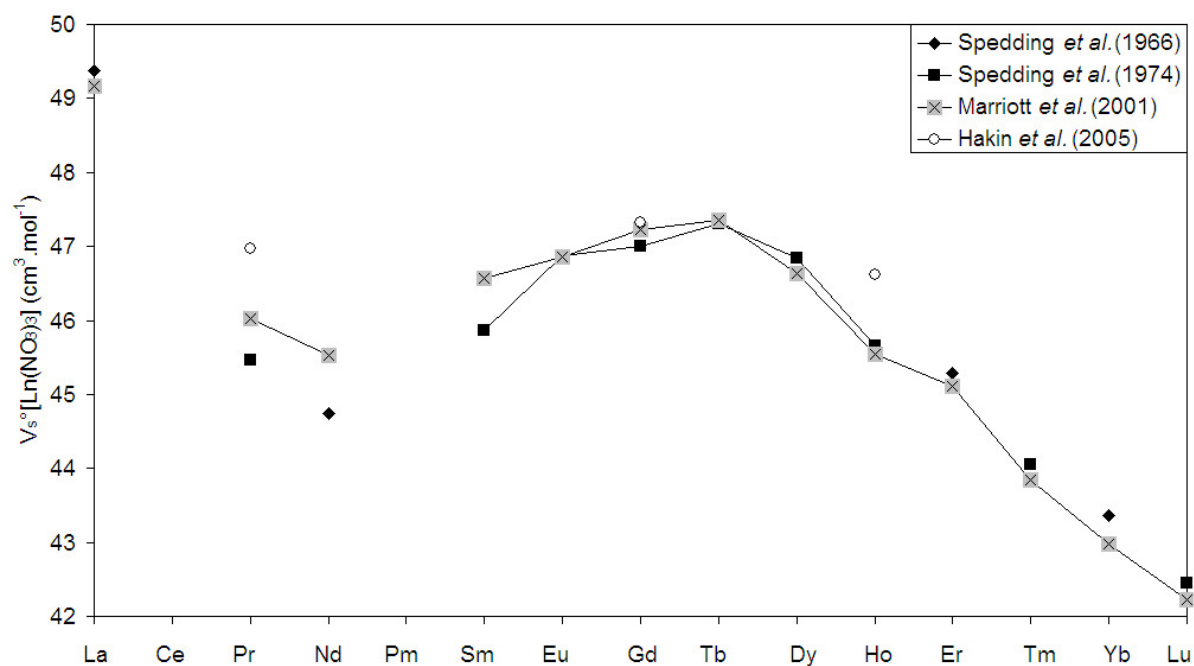


Figure I-4: Évolution des volumes molaires standard des nitrates de lanthanides, à 25°C et 0.1 MPa, en fonction de la série des lanthanides.

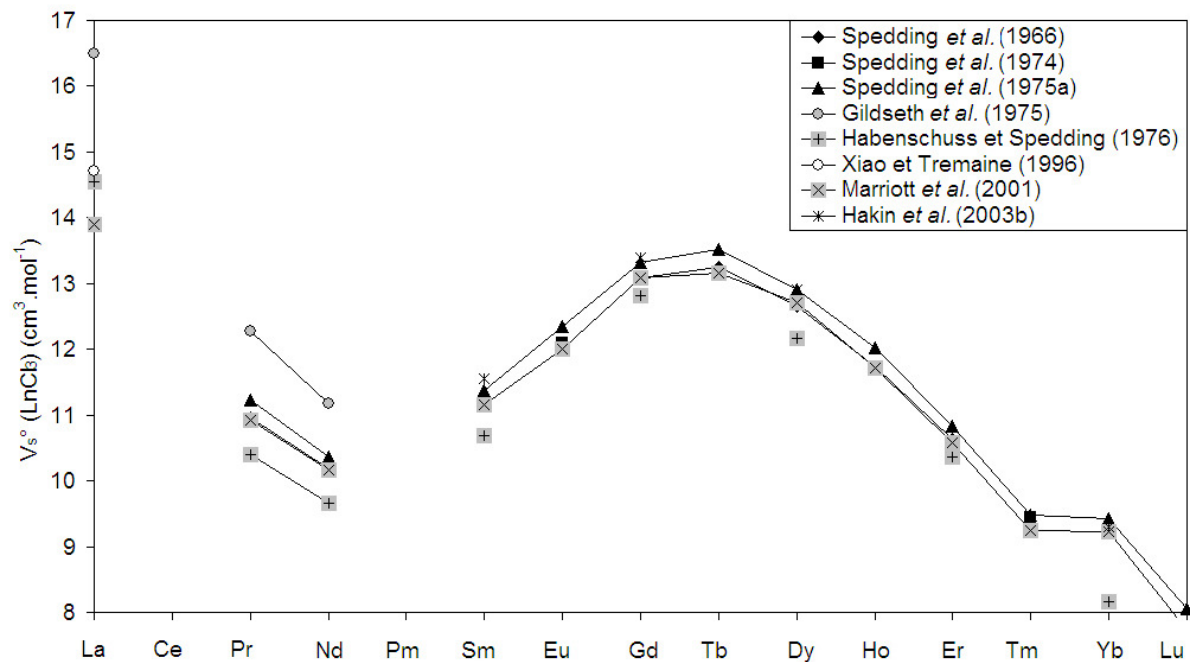


Figure I-5: Évolution des volumes molaires standard des chlorures de lanthanides, à 25°C et 0.1 MPa, en fonction de la série des lanthanides.

Dans la suite de notre étude comparative des différentes données de la littérature, nous ne tiendrons compte que du travail de Habenschuss et Spedding (1976). Enfin, les données mesurées par la méthode dilatométrique (Habenschuss et Spedding, 1976) ont des valeurs inférieures à celles mesurées par les méthodes hydrostatique (Spedding *et al.*, 1975a) et pycnométrique (Spedding *et al.*, 1966, 1974) et par les techniques de densimétrie à tube vibrant et écoulement (Xiao et Tremaine, 1996 ; Hakin *et al.*, 2003b), notamment pour $\text{PrCl}_3(\text{aq})$, $\text{NdCl}_3(\text{aq})$, $\text{SmCl}_3(\text{aq})$, $\text{DyCl}_3(\text{aq})$ et $\text{YbCl}_3(\text{aq})$.

Sur la **Figure I-6**, les valeurs de V_s^0 de $\text{La}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$ et de $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$ de Xiao et Tremaine (1996) sont en bon accord avec les valeurs de Spedding *et al.* (1975a) à $\pm 1.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Aucune différence significative n'est à relever pour les valeurs de V_s^0 des perchlorates de lanthanides pour les différentes sources bibliographiques.

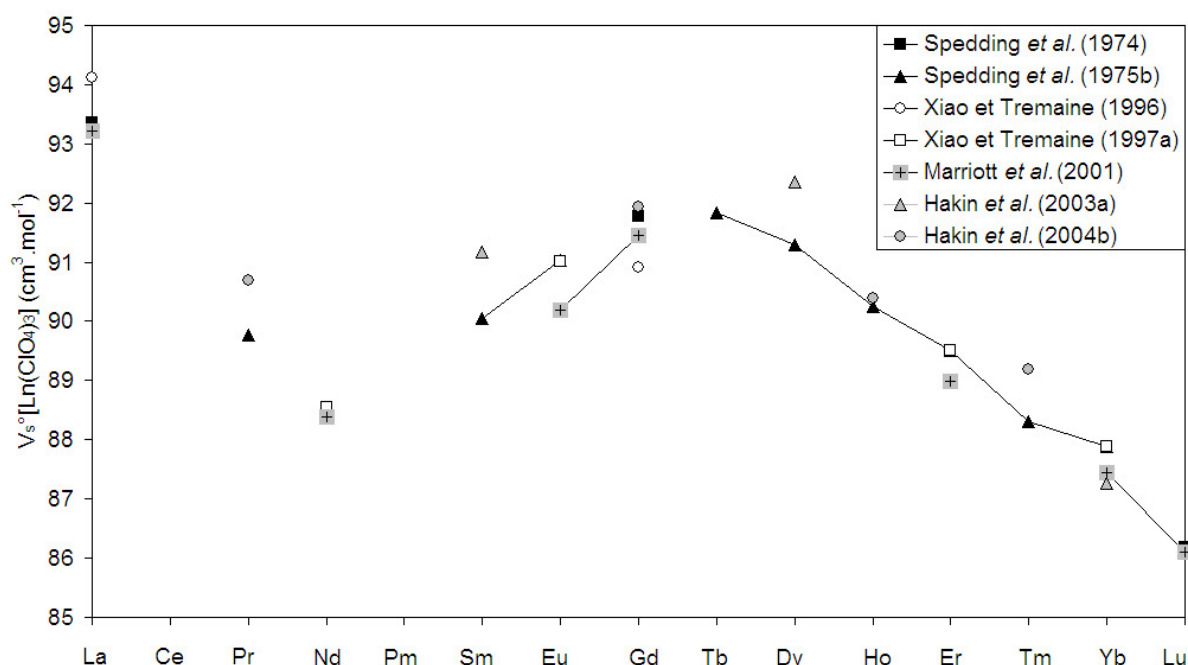


Figure I-6: Évolution des volumes molaires standard des perchlorates de lanthanides, à 25°C et 0.1 MPa, en fonction de la série des lanthanides.

Les faibles valeurs absolues des volumes des chlorures de lanthanides par rapport aux volumes des nitrates et des perchlorates sont à mettre en relation avec la taille de l'anion. Les volumes molaires standard des sels de lanthanides ne montrent pas une évolution claire, ni en fonction de la masse, ni en fonction de la taille du rayon ionique des cations lanthanides. Ils présentent une répartition en trois grands groupes séparés par des « cassures » : le premier groupe va approximativement du lanthane au néodyme, puis du néodyme au terbium et enfin du terbium au lutétium. Cette répartition est à relier au *tetrad effect*, que nous avons déjà présenté dans la partie (*Les cations lanthanides*), et que nous retrouverons pour les cations lanthanides. Pour les volumes, seulement trois grands groupes se

distinguent au lieu de quatre. On peut néanmoins envisager un quatrième groupe, moins prononcé, entre le thulium et le lutétium.

Sur les **Figures I-7, I-8 et I-9** est représentée respectivement l'évolution des volumes molaires standard des chlorures, perchlorates et triflates de lanthanides en fonction de la température à 0.1 MPa. Les volumes molaires standard augmentent jusqu'à un maximum pour des températures comprises entre 25 et 100°C, puis diminuent (les valeurs tendent vers moins l'infini à la température et pression critiques). La valeur maximale du volume molaire standard est atteinte pour des températures différentes suivant l'anion utilisé. Pour les chlorures de lanthanides (**Figure I-7**), les volumes molaires standard sont maximum vers 25-30°C. Pour les perchlorates de lanthanides (**Figure I-8**), les volumes molaires standard augmentent jusqu'à 55°C voire 65°C. Enfin pour les triflates de lanthanides (**Figure I-9**), les volumes molaires standard augmentent jusqu'à 65°C. D'autre part, le *tetrad effect* observé à 25°C est toujours présent avec l'élévation de température.

Sur la **Figure I-7**, les données expérimentales de Habenschuss et Spedding (1976) pour LaCl_3 obtenues par la méthode dilatométrique sont en relativement bon accord avec les mesures expérimentales de Xiao et Tremaine (1996) utilisant des méthodes à écoulement. De même, les données de Habenschuss et Spedding (1976) sur les chlorures de *Sm*, *Gd*, *Dy* et *Yb* sont en bon accord avec les mesures expérimentales de Hakin *et al.* (2003a) obtenues à l'aide d'un densimètre à tube vibrant et écoulement. Les données de Hakin *et al.* (2003a) sont cependant toujours au-dessus de celles de Habenschuss et Spedding (1976), notamment à 25°C avec une différence inférieure à 1 cm³.mol⁻¹, mais ces différences diminuent avec l'augmentation de température.

Sur la **Figure I-8**, sont tracées les mesures expérimentales des perchlorates de lanthanides en fonction de la température issues des travaux de Xiao et Tremaine (1996, 1997a) et de Hakin *et al.* (2003a, 2004b), Spedding *et al.* (1974, 1975b) ayant réalisé des mesures uniquement à 25°C. Les mesures réalisées par les deux équipes pour le perchlorate de gadolinium et d'ytterbium sont en bon accord. Il est à noter que la méthode expérimentale et le mode d'extrapolation utilisés sont les mêmes.

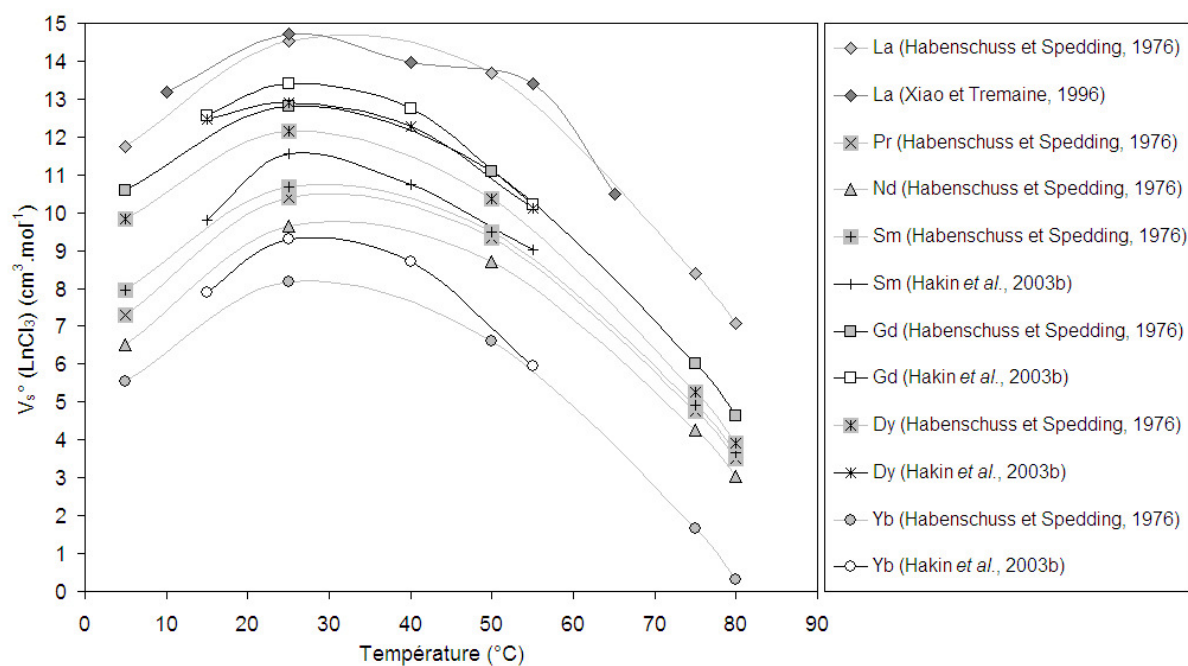


Figure I-7: Évolution des volumes molaires standard des chlorures de lanthanides en fonction de la température, à 0.1 MPa.

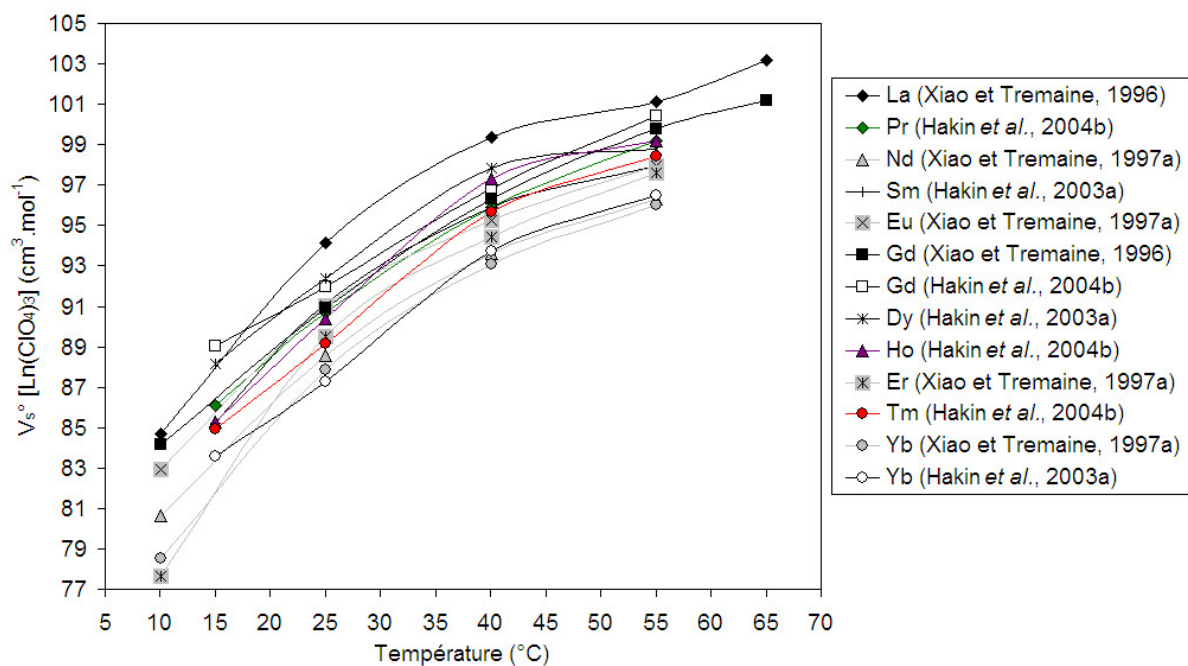


Figure I-8: Évolution des volumes molaires standard des perchlorates de lanthanides en fonction de la température, à 0.1 MPa.

Sur la **Figure I-9** sont représentées les seules mesures disponibles pour les triflates de lanthanides en fonction de la température, réalisées par l'équipe de Tremaine (Xiao *et al.*, 1996, 1999). A 0.1 MPa, les volumes molaires standard du triflate de lanthane (Xiao *et al.*, 1996) sont supérieurs à ceux du gadolinium (*i.e. tetrad effect*). Les V_s^0 de $Gd(CF_3SO_3)_3(aq)$ de Xiao *et al.* (1999) en fonction de la température, à pression de saturation et à 25 MPa, sont calculés à l'aide du modèle de Pitzer à partir des données expérimentales de Xiao *et al.* (1996, 1999). Aussi, les deux jeux de données pour le triflate de gadolinium (Xiao *et al.*, 1996, 1999) sont similaires jusqu'à 50°C et 0.1 MPa, où l'on note une différence de l'ordre de $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Les calculs réalisés pour 25 MPa donnent des valeurs supérieures à celles calculées pour la pression de saturation. En revanche, on observe sur la **Figure I-9** que la différence de volume n'augmente pas avec l'augmentation de température et donc avec la compressibilité du solvant, et semble même être plus importante pour les basses températures que vers 160-200°C.

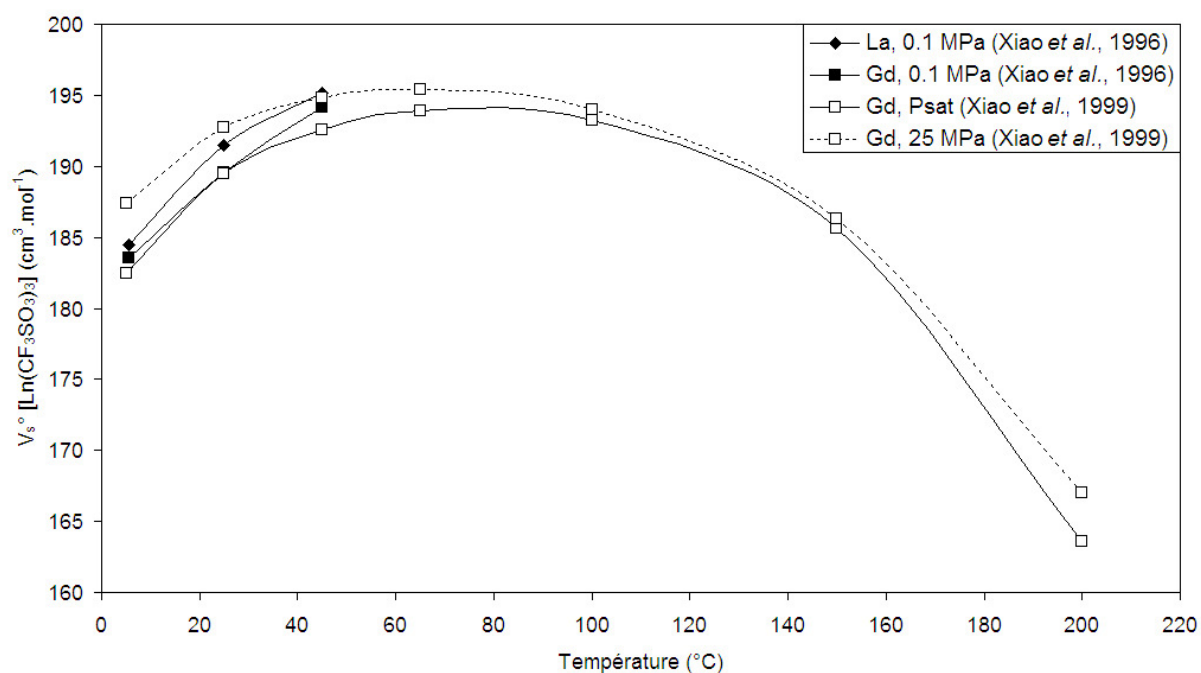


Figure I-9 : Évolution des volumes molaires standard des triflates de lanthanide en fonction de la température, à pression de saturation et à 25 MPa.

Effet de l'anion

Cinq anions principaux ont été utilisés pour la détermination des propriétés thermodynamiques des lanthanides : les anions chlorure, nitrate, perchlorate, sulfate et triflate. Les volumes molaires standard de différents sels de lanthane et de gadolinium sont comparés en fonction de la température sur les **Figures I-10 et I-11**. En fonction de la taille croissante du rayon ionique, on distingue l'anion chlorure, nitrate, perchlorate et enfin, triflate. Nous avons montré précédemment que l'anion triflate semble être le meilleur candidat pour réaliser des mesures compte tenu de sa faible complexation avec

les cations lanthanides, de son grand volume et de sa très grande stabilité à haute température. Les anions « problématiques » sont l'anion sulfate et, dans une moindre mesure, l'anion nitrate qui se complexent fortement avec les lanthanides.

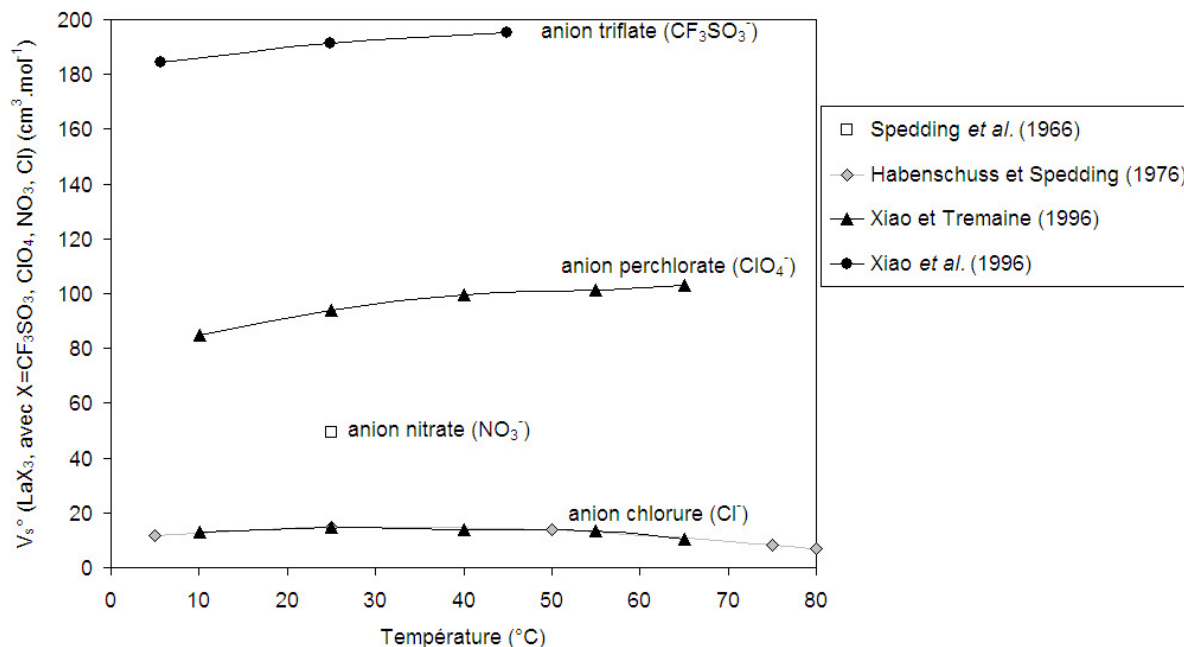


Figure I-10: Effet de la taille de l'anion sur les volumes molaires standard des sels de lanthane en fonction de la température.

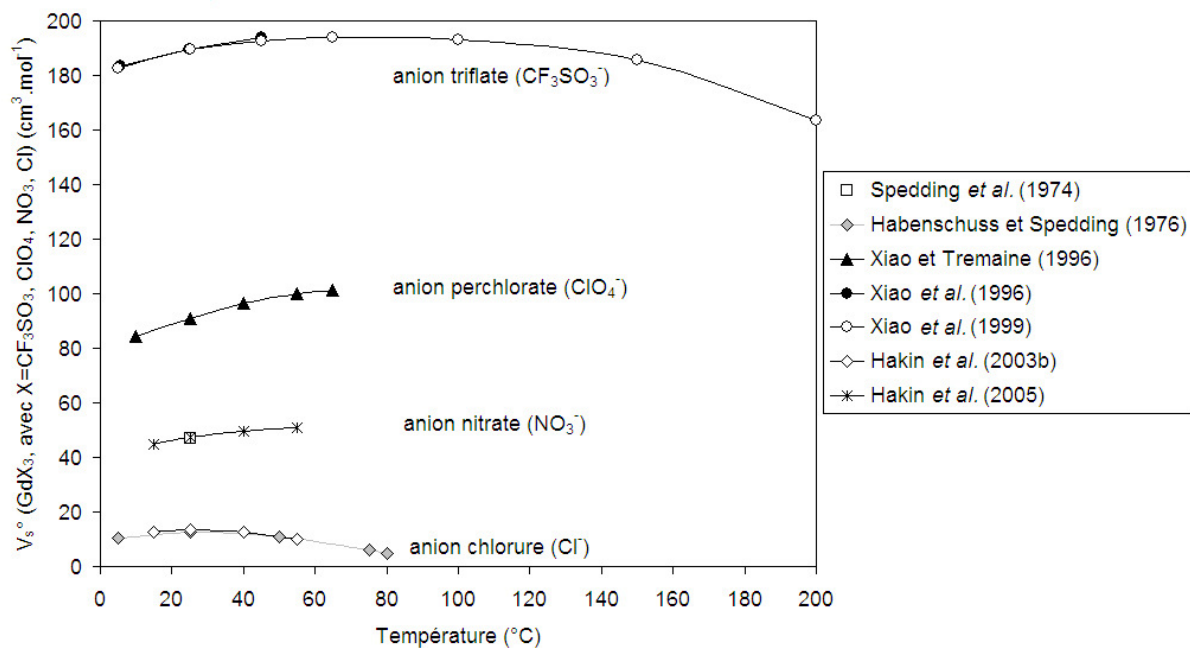


Figure I-11: Effet de la taille de l'anion sur les volumes molaires standard des sels de gadolinium en fonction de la température.

Cations lanthanides

A dilution infinie, on peut avancer l'hypothèse que l'électrolyte est complètement ionisé et qu'il n'y a pas d'interaction soluté-soluté. Le volume molaire standard pour un sel de lanthanide peut être donné par l'expression :

$$V_s^0(LnY_3) = V_s^0(Ln^{3+}) + 3 V_s^0(Y^-)$$

avec $V_s^0(Ln^{3+})$ et $V_s^0(Y^-)$ les volumes molaires standard pour le cation lanthanide et pour l'anion, respectivement.

Afin de connaître la contribution volumique des différents anions, les équipes de Tremaine et de Hakin ont utilisé les volumes standard des acides correspondants, ainsi que la propriété conventionnelle $V_s^0(H^+) = 0$ (cf. **paragraphe I.1.3**).

$$D'où : \quad V_s^0(HY) = V_s^0(H^+) + V_s^0(Y^-) = V_s^0(Y^-) \quad \text{(I-3-1)}$$

Nous donnons ci-dessous les différentes valeurs de $V_s^0(anion)$ prises dans la littérature à 25°C et 0.1 MPa. Pour le volume de l'anion nitrate, Hakin *et al.* (2005) ont pris la valeur $V_s^0(NO_3^-) = 29.4 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ donnée par Millero (1971, 1985). Pour le volume de l'anion chlorure, Xiao et Tremaine (1996, 1997a) et Hakin *et al.* (2003b) ont pris la valeur $V_s^0(Cl^-) = 17.8 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ donnée par Tremaine *et al.* (1986), et plus récemment par Sharygin et Wood (1997). Pour le volume de l'anion perchlorate, Xiao et Tremaine (1996, 1997a) et Hakin *et al.* (2003a, 2004a) ont utilisé les valeurs de Hovey *et al.* (1988a) ($V_s^0(ClO_4^-) = 44.1 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$). Enfin pour le volume de l'anion triflate, l'équipe de Tremaine a pris sa valeur $V_s^0(CF_3SO_3^-) = 74.66 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ (Xiao et Tremaine, 1997b).

A l'instar des groupes de Tremaine et de Hakin, le groupe de Spedding n'a pas utilisé la définition des propriétés conventionnelles pour déterminer les propriétés volumiques de leurs anions. En effet, ils ont pris une valeur de $V_s^0(H^+) = -5.4 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ tirée de Millero (1972). A partir de la relation **(I-3-1)**, il s'en suit que $V_s^0(NO_3^-) = 34.4 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ et $V_s^0(Cl^-) = 23.2 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$. On remarque déjà que les volumes des anions nitrate et chlorure utilisés par le groupe de Spedding et par les groupes de Tremaine et de Hakin diffèrent d'environ $5.4 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$.

Le **Tableau I-4** répertorie les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature, les valeurs compilées par Shock et Helgeson (1988) dans la base de données du modèle révisé H.K.F., valeurs basées uniquement sur les travaux de Spedding (en grisé) et enfin, les valeurs corrélées par Marriott *et al.* (2001) pour les volumes molaires standard des cations lanthanides. En indice est donné l'anion utilisé pour la détermination des propriétés volumiques du cation. La **Figure I-12** présente l'évolution des volumes molaires standard des cations lanthanides à 25°C et 0.1 MPa à travers leur série.

Tableau I-4 : Volumes molaires standard des cations lanthanides (en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) en fonction de la température, à pression de saturation.

| | | Température (°C) | | | | | | | | |
|-----------------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|--|--|-----------------------|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | 10 | 15 | 25 | 40 | 50 | 55 | 65 | 70 | 75 |
| La ³⁺ (aq) | Spedding <i>et al.</i> , 1974 | | | -38.30 _{Cl,Ni} | | | | | | |
| | Shock et Helgeson, 1988 | | | -38.60 | | | | | | |
| | Xiao et Tremaine, 1996 | -40.21 _{Per} | | -38.69 _{Cl} , -38.00 _{Per} | -39.93 _{Cl} , -39.36 _{Per} | | -39.83 _{Cl} , -40.83 _{Per} | -40.66 _{Per} | | |
| | Marriott <i>et al.</i> , 2001 | | | -39.20 _{Cl,Per} | | | | | | |
| Ce ³⁺ (aq) | Spedding <i>et al.</i> , 1974 | | | -40.50 _{Cl,Ni} | | | | | | |
| | Shock et Helgeson, 1988 | | | -39.80 | | | | | | |
| Pr ³⁺ (aq) | Spedding <i>et al.</i> , 1974 | | | -42.00 _{Cl,Ni} | | | | | | |
| | Shock et Helgeson, 1988 | | | -42.10 | | | | | | |
| | Marriott <i>et al.</i> , 2001 | | | -42.47 _{Cl,Per} | | | | | | |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2004b | | -41.44 _{Per} | -41.55 _{Per} | -42.08 _{Per} | | -42.85 _{Per} | | | |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2005 | | -41.30 _{Ni} | -41.20 _{Ni} | -43.20 _{Ni} | | -42.80 _{Ni} | | | |
| Nd ³⁺ (aq) | Spedding <i>et al.</i> , 1974 | | | -42.70 _{Cl,Ni} | | | | | | |
| | Shock et Helgeson, 1988 | | | -43.10 | | | | | | |
| | Xiao et Tremaine, 1997 | -44.30 _{Per} | | -43.60 _{Per} | -45.10 _{Per} | | -45.60 _{Per} | | | |
| | Marriott <i>et al.</i> , 2001 | | | -43.49 _{Cl,Per} | | | | | | |
| Pm ³⁺ (aq) | Spedding <i>et al.</i> , 1974 | | | -42.60 _{Cl,Ni} | | | | | | |
| | Marriott <i>et al.</i> , 2001 | | | -42.80 _{est} | | | | | | |
| Sm ³⁺ (aq) | Spedding <i>et al.</i> , 1974 | | | -41.70 _{Cl,Ni} | | | | | | |
| | Shock et Helgeson, 1988 | | | -42.00 | | | | | | |
| | Marriott <i>et al.</i> , 2001 | | | -42.25 _{Cl,Per} | | | | | | |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2003a | | -42.50 _{Per} | -41.10 _{Per} | -42.00 _{Per} | | -44.10 _{Per} | | | |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2003b | | -42.50 _{Cl} | -41.90 _{Cl} | -43.20 _{Cl} | | -44.40 _{Cl} | | | |
| Eu ³⁺ (aq) | Spedding <i>et al.</i> , 1974 | | | -40.70 _{Cl,Ni} | | | | | | |
| | Shock et Helgeson, 1988 | | | -41.30 | | | | | | |
| | Xiao et Tremaine, 1997a | -41.90 _{Per} | | -41.10 _{Per} | -43.50 _{Per} | | -44.00 _{Per} | | | |
| | Marriott <i>et al.</i> , 2001 | | | -41.66 _{Cl,Per} | | | | | | |
| Gd ³⁺ (aq) | Spedding <i>et al.</i> , 1974 | | | -40.20 _{Cl,Ni} | | | | | | |
| | Shock et Helgeson, 1988 | | | -40.40 | | | | | | |
| | Xiao et Tremaine, 1996 | -40.74 _{Per} | | -41.21 _{Per} | -42.38 _{Per} | | -42.13 _{Per} | -42.69 _{Per} | | |
| | Xiao <i>et al.</i> , 1999 | -33.20 _{Tri} | | -34.50 _{Tri} | -36.40 _{Tri} | | -39.00 _{Tri} | | -41.70 _{Tri} | |
| | Marriott <i>et al.</i> , 2001 | | | -40.49 _{Cl,Per} | | | | | | |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2003b | | -39.70 _{Cl} | -40.00 _{Cl} | -41.30 _{Cl} | | -43.20 _{Cl} | | | |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2004b | | -38.49 _{Per} | -40.31 _{Per} | -41.13 _{Per} | | -41.65 _{Per} | | | |
| Tb ³⁺ (aq) | Hakin <i>et al.</i> , 2005 | | -39.80 _{Ni} | -40.80 _{Ni} | -41.90 _{Ni} | | -42.40 _{Ni} | | | |
| | Spedding <i>et al.</i> , 1974 | | | -39.90 _{Cl,Ni} | | | | | | |
| | Shock et Helgeson, 1988 | | | -40.20 | | | | | | |
| | Marriott <i>et al.</i> , 2001 | | | -40.25 _{Cl,Per} | | | | | | |
| Dy ³⁺ (aq) | Spedding <i>et al.</i> , 1974 | | | -40.40 _{Cl,Ni} | | | | | | |
| | Shock et Helgeson, 1988 | | | -40.70 | | | | | | |
| | Marriott <i>et al.</i> , 2001 | | | -40.70 _{Cl,Per} | | | | | | |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2003a | | -39.40 _{Per} | -39.90 _{Per} | -40.20 _{Per} | | -43.30 _{Per} | | | |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2003b | | -39.80 _{Cl} | -40.50 _{Cl} | -41.70 _{Cl} | | -43.40 _{Cl} | | | |
| Ho ³⁺ (aq) | Spedding <i>et al.</i> , 1974 | | | -41.50 _{Cl,Ni} | | | | | | |
| | Shock et Helgeson, 1988 | | | -41.60 | | | | | | |
| | Marriott <i>et al.</i> , 2001 | | | -41.68 _{Cl,Per} | | | | | | |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2004b | | -42.24 _{Per} | -41.86 _{Per} | -40.69 _{Per} | | -42.85 _{Per} | | | |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2005 | | -41.20 _{Ni} | -41.50 _{Ni} | -39.70 _{Ni} | | | | | |
| Er ³⁺ (aq) | Spedding <i>et al.</i> , 1974 | | | -42.20 _{Cl,Ni} | | | | | | |
| | Shock et Helgeson, 1988 | | | -43.00 | | | | | | |
| | Xiao et Tremaine, 1997a | -47.30 _{Per} | | -42.60 _{Per} | -44.30 _{Per} | | -44.30 _{Per} | | | |
| | Marriott <i>et al.</i> , 2001 | | | -42.98 _{Cl,Per} | | | | | | |
| Tm ³⁺ (aq) | Spedding <i>et al.</i> , 1974 | | | -43.40 _{Cl,Ni} | | | | | | |
| | Shock et Helgeson, 1988 | | | -43.00 | | | | | | |
| | Marriott <i>et al.</i> , 2001 | | | -44.16 _{Cl,Per} | | | | | | |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2004b | | -42.57 _{Per} | -43.07 _{Per} | -42.32 _{Per} | | -43.63 _{Per} | | | |
| Yb ³⁺ (aq) | Spedding <i>et al.</i> , 1974 | | | -43.90 _{Cl,Ni} | | | | | | |
| | Shock et Helgeson, 1988 | | | -44.50 | | | | | | |
| | Xiao et Tremaine, 1997a | -46.40 _{Per} | | -44.20 _{Per} | -45.60 _{Per} | | -45.90 _{Per} | | | |
| | Marriott <i>et al.</i> , 2001 | | | -44.42 _{Cl,Per} | | | | | | |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2003a | | -43.90 _{Per} | -45.00 _{Per} | -44.20 _{Per} | | -45.60 _{Per} | | | |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2003b | | -44.40 _{Cl} | -44.10 _{Cl} | -45.30 _{Cl} | | -47.50 _{Cl} | | | |
| Lu ³⁺ (aq) | Hakin <i>et al.</i> , 2004a | | -43.97 _{Per} | -44.77 _{Per} | -45.32 _{Per} | -45.71 _{Per} | -45.95 _{Per} | | | -47.44 _{Per} |
| | Spedding <i>et al.</i> , 1974 | | | -45.00 _{Cl,Ni} | | | | | | |
| | Shock et Helgeson, 1988 | | | -45.00 | | | | | | |
| | Marriott <i>et al.</i> , 2001 | | | -45.84 _{Cl,Per} | | | | | | |

Anions utilisés pour la détermination: Cl: chlorure; Ni: nitrate; Per: perchlorate; Tri: triflate

est.: valeur estimée

Rem.: A l'aide de l'anion triflate, Xiao *et al.* (1999) ont déterminé $V_s^*(\text{Gd}^{3+})_{100^\circ\text{C}} = -48.40$, $V_s^*(\text{Gd}^{3+})_{150^\circ\text{C}} = -62.30$ et $V_s^*(\text{Gd}^{3+})_{200^\circ\text{C}} = -81.60 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

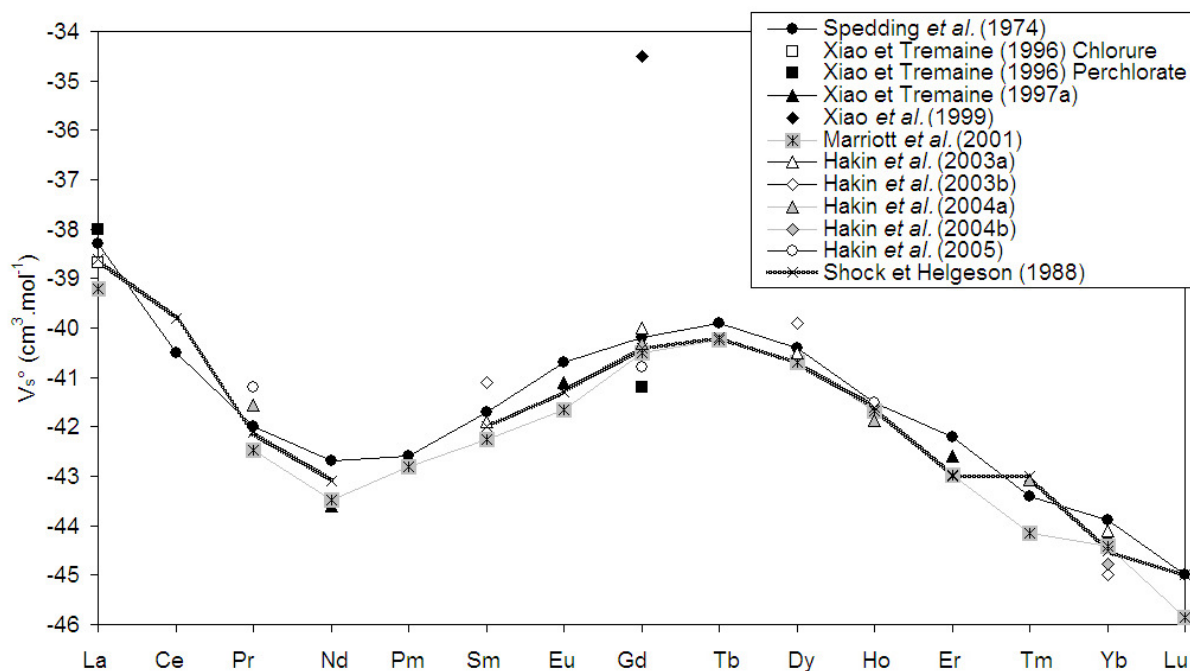


Figure I-12: Évolution des volumes molaires standard des cations lanthanides à 25°C et 0.1 MPa.

Le comportement des lanthanides en phase aqueuse ne peut pas être seulement expliqué par les variations du rayon ionique. En effet, la complexation des Terres Rares ne dépend pas exclusivement de la taille de leur rayon ionique et de leur charge (3^+), mais aussi de leur configuration électronique, ainsi que du type de ligand complexant. Comme on l'a vu précédemment sur les sels de lanthanides, les volumes molaires standard des cations lanthanides à 25°C et 0.1 MPa (**Figure I-12**) montrent aussi une répartition en trois groupes avec un quatrième moins prononcé, séparés par des points limites entre *Nd* et *Pm*, *Gd*, et entre *Ho* et *Er* : c'est le *tetrad effect*. Aussi, les volumes molaires standard sont bien établis à 25°C et 0.1 MPa, où les résultats des différentes techniques instrumentales se corrèlent. On remarque que seul le volume du cation Gd^{3+} déterminé par Xiao *et al.* (1999), à partir des propriétés volumiques de l'anion triflate, a une valeur très supérieure à celle donnée par le reste de la littérature.

D'une manière générale, les données volumiques des différents cations lanthanides à 25°C et à 0.1 MPa sont en bon accord entre les différentes sources de la littérature.

I.3.2.2. Capacités calorifiques molaires standard

Les mesures de capacités calorifiques disponibles dans la littérature sont moins fréquentes que les mesures volumiques. En particulier, les données n'existent pas pour des températures supérieures à 65°C. En-dehors des données obtenues à l'aide de la calorimétrie adiabatique par le groupe de Spedding, des résultats de précision supérieure ont été obtenus à l'aide de la calorimétrie à écoulement par les groupes de Tremaine et de Hakin au Canada.

Sels de lanthanides

Sur les **Figures I-13, I-14 et I-15** sont représentées les capacités calorifiques à 25°C et 0.1 MPa à travers la série des lanthanides pour les nitrates (Spedding *et al.*, 1979 ; Criss et Millero, 1999 ; Hakin *et al.*, 2005), les chlorures (Spedding et Jones, 1966 ; Spedding *et al.*, 1975d ; Xiao et Tremaine, 1996 ; Criss et Millero, 1999 ; Hakin *et al.*, 2003b) et les perchlorates (Spedding *et al.*, 1975c ; Xiao et Tremaine, 1996, 1997a ; Criss et Millero, 1999 ; Hakin *et al.*, 2003a, 2004b) de lanthanides, respectivement. Suivant le travail effectué par Marriott *et al.* (2001) pour les volumes à l'aide d'une équation étendue de Debye-Hückel, Criss et Millero (1999) ont réanalysé les données disponibles pour les $C_{p,s}^0$ des nitrates (Spedding *et al.*, 1979), des chlorures (Spedding et Jones, 1966 ; Spedding *et al.*, 1975a ; Xiao et Tremaine, 1996) et des perchlorates (Spedding *et al.*, 1975c ; Xiao et Tremaine, 1996, 1997a) de lanthanides en utilisant l'équation de Pitzer, et en privilégiant, autant que possible, les données expérimentales obtenues à faible molalité par la calorimétrie à écoulement. Sur les **Figures I-13, I-14 et I-15**, les données de Spedding obtenues par la calorimétrie adiabatique ne sont pas cohérentes avec les dernières mesures expérimentales obtenues par la calorimétrie à écoulement, ainsi qu'avec les données corrélées de Criss et Millero (1999). Cette différence souligne d'une part, la très grande imprécision des mesures par calorimétrie adiabatique (Spedding et Jones, 1966) et d'autre part, le choix du mode d'extrapolation. Le groupe de Spedding a utilisé une équation empirique, alors que les travaux postérieurs s'appuient tous sur un mode d'extrapolation des données expérimentales par l'équation de Pitzer.

Sur la **Figure I-13**, les valeurs de $C_{p,s}^0$ de $Pr(NO_3)_3(aq)$, de $Gd(NO_3)_3(aq)$ et de $Ho(NO_3)_3(aq)$ de Hakin *et al.* (2005) sont plus négatives que celles de Spedding *et al.* (1979), d'environ 20 à 40 J.K⁻¹.mol⁻¹. A nouveau, cette différence est à relier avec la faible précision des mesures pour les solutions diluées réalisées par calorimétrie adiabatique (Spedding et Jones, 1966). Aussi, l'importante différence entre les valeurs de Spedding *et al.* (1979) et celles de Criss et Millero (1999) (basées elles-mêmes sur celles de Spedding *et al.*, 1979) est juste l'effet du mode d'extrapolation : utilisation de l'équation de Pitzer pour les premiers et utilisation d'une équation empirique pour les seconds. Les résultats obtenus par la corrélation de Criss et Millero (1999) montrent que les valeurs mesurées par Hakin *et al.* (2005) sont en bon accord pour $Pr(NO_3)_3(aq)$ et pour $Gd(NO_3)_3(aq)$, mais pas pour $Ho(NO_3)_3(aq)$.

Sur la **Figure I-14**, les valeurs de $C_{p,s}^0$ des chlorures de Sm, Dy et Yb mesurées par Hakin *et al.* (2003b) sont très largement supérieures à celles déterminées par Criss et Millero (1999) : jusqu'à 60 J.K⁻¹.mol⁻¹ de différence pour les $C_{p,s}^0$ de $Sm(Cl)_3(aq)$.

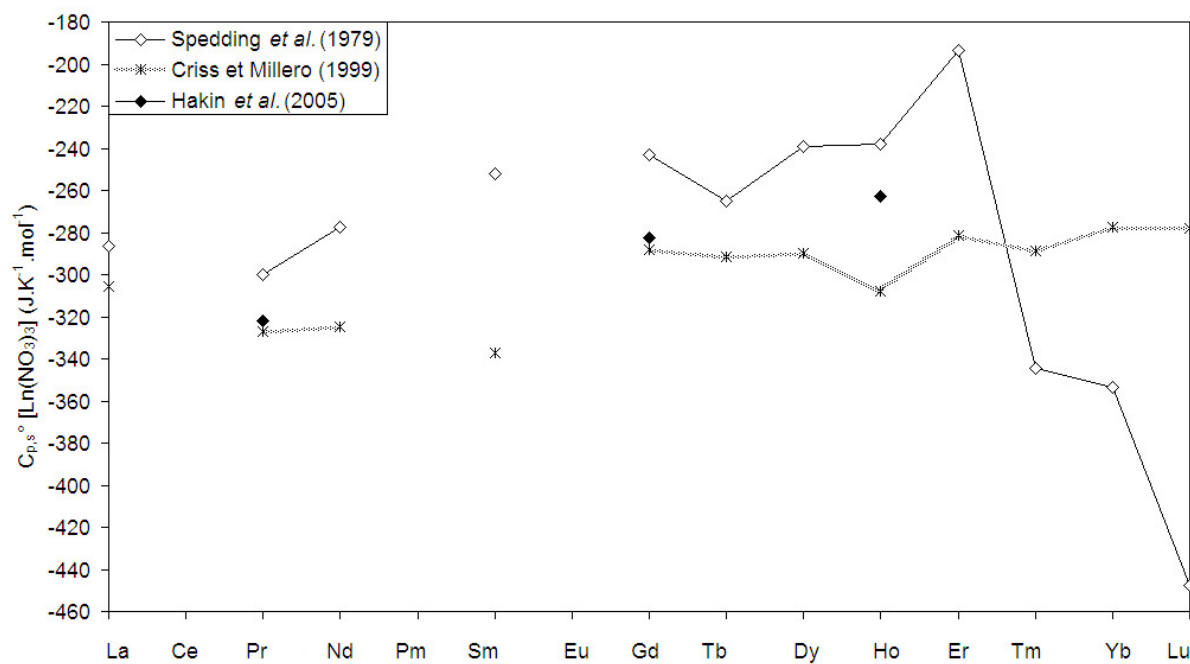


Figure I-13 : Évolution des capacités calorifiques molaires standard des nitrates de lanthanides, à 25°C et 0.1 MPa, en fonction de la série des lanthanides.

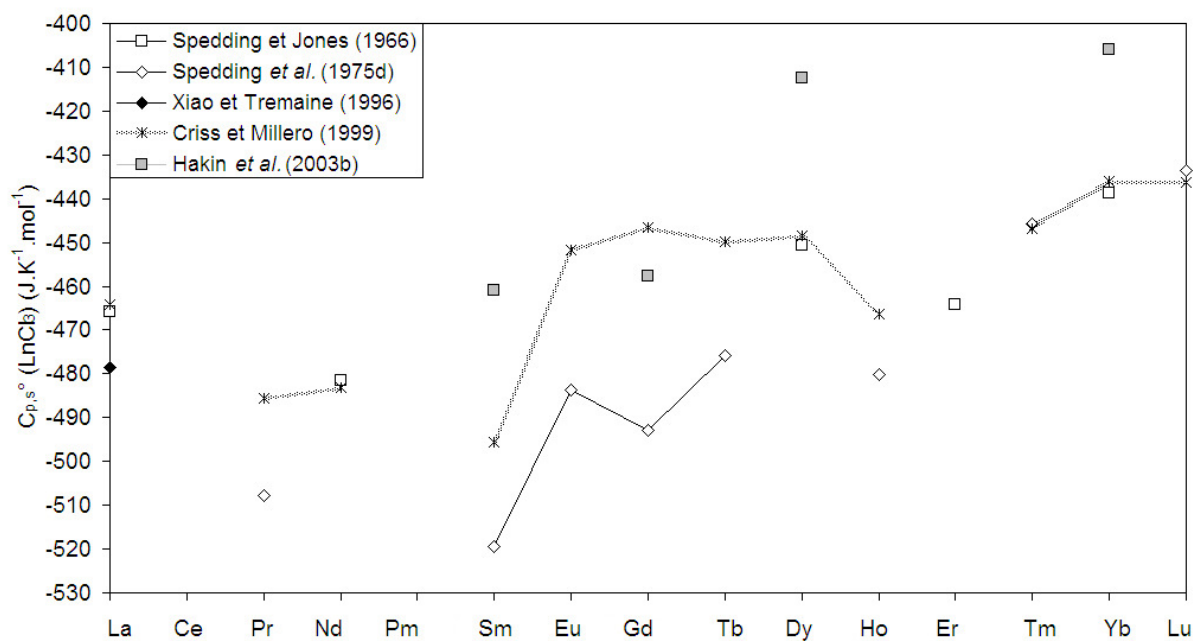


Figure I-14 : Évolution des capacités calorifiques molaires standard des chlorures de lanthanides à 25°C et 0.1 MPa, en fonction de la série des lanthanides.

Sur la **Figure I-15**, les données de Xiao et Tremaine (1997a) sont en très bon accord avec les calculs de Criss et Millero (1999), mais aussi avec la valeur de $C_{p,s}^0[\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})]$ de Hakin *et al.* (2003a). En revanche, les valeurs de $C_{p,s}^0$ de Hakin pour $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$, $\text{Dy}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$, $\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$ et $\text{Tm}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$ sont supérieures à celles de Xiao et Tremaine (1997a). Par ailleurs, ces derniers ont discuté de la divergence de leurs mesures avec celles de Spedding. Leurs capacités calorifiques sont beaucoup plus positives que celles de Spedding, et la différence augmente pour les solutions les plus diluées et donc pour les capacités calorifiques molaires à dilution infinie. A nouveau, les données provenant du travail de Spedding ont été obtenues avant le développement des calorimètres à écoulement, et cette forte divergence peut être due aux erreurs systématiques liées à la mesure des capacités calorifiques par calorimétrie adiabatique en solutions diluées.

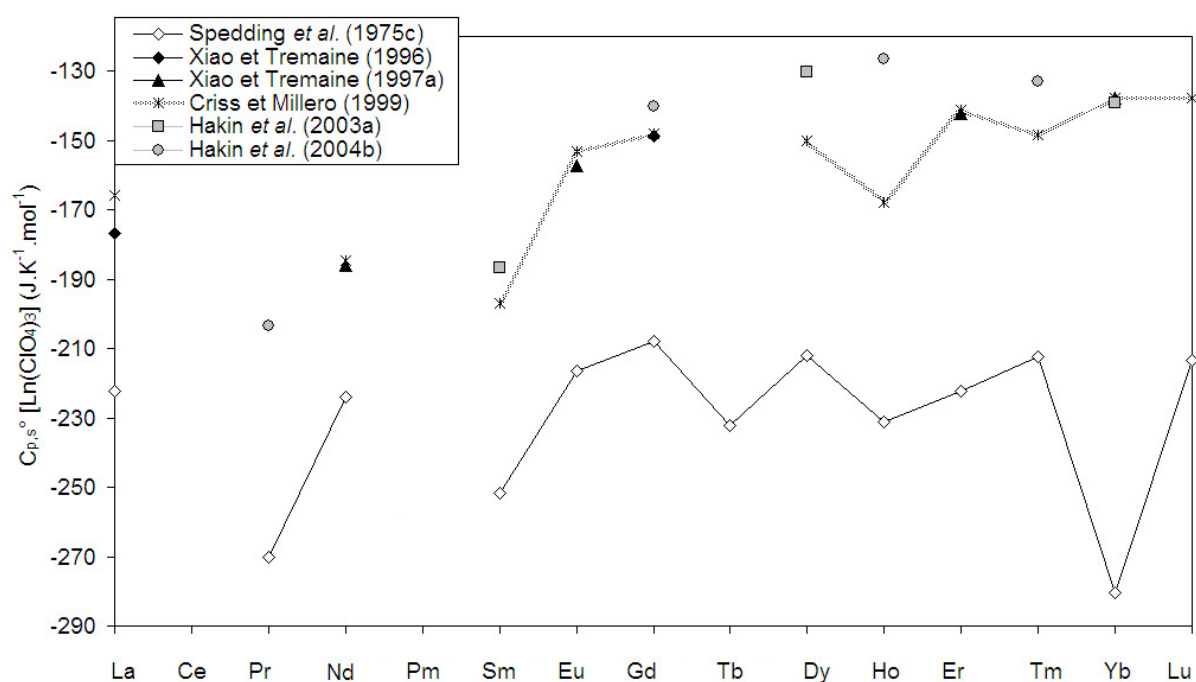


Figure I-15 : Évolution des capacités calorifiques molaires standard des perchlorates de lanthanides à 25°C et 0.1 MPa, en fonction de la série des lanthanides.

Comme pour les volumes, les valeurs absolues des capacités calorifiques des chlorures de lanthanides par rapport aux capacités calorifiques des nitrates et des perchlorates de lanthanides sont à mettre en relation avec la taille de l'anion. La distribution observée pour les capacités calorifiques molaires standard des différents sels de lanthanides (**Figures I-13, I-14 et I-15**) est différente de celle observée pour les volumes. En effet, on ne retrouve pas le *tetrad effect*. D'une part, les données de Spedding (Spedding et Jones, 1966 ; Spedding *et al.*, 1975c, 1975d, 1979) ne montrent aucune distribution préférentielle. Pour un sel de lanthanide, toutes les valeurs de $C_{p,s}^0$ des différents cations semblent évoluer autour d'une valeur moyenne. D'autre part, les autres mesures expérimentales (Xiao et Tremaine, 1996, 1997a ; Hakin *et al.*, 2003a, 2003b, 2004b, 2005) semblent, elles, suggérer une

répartition bimodale avec de plus faibles valeurs de $C_{p,s}^0$ pour les Terres Rares légères à moyennes (*La* à *Sm*) que pour les Terres Rares lourdes (*Eu* à *Lu*). Cette distribution est nettement visible pour les perchlorates de lanthanides (**Figure I-15**) et un peu moins pour les nitrates et les chlorures, pour lesquels le nombre de points expérimentaux est moindre (**Figures I-13 et I-14**). Il y a donc une cassure au niveau du gadolinium : c'est le *gadolinium break*, que nous avons déjà décrit dans la partie (*Les cations lanthanides*).

Sur les **Figures I-16, I-17 et I-18** est représentée l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température à 0.1 MPa pour les nitrates (Hakin *et al.*, 2005), les chlorures (Xiao et Tremaine, 1996 ; Hakin *et al.*, 2003b) et les perchlorates (Xiao et Tremaine, 1996, 1997a ; Hakin *et al.*, 2003a, 2004b) de lanthanides, respectivement. Comme pour les volumes, les valeurs des capacités calorifiques standard des nitrates, des chlorures et des perchlorates de lanthanides augmentent avec la température jusqu'à 40-55°C, à 0.1 MPa, puis atteignent un plateau et diminuent enfin pour des températures supérieures à 100°C (la capacité calorifique molaire standard tend vers moins l'infini également au point critique de l'eau). On remarque que les valeurs des $C_{p,s}^0[LnCl_3(aq)]$ semblent atteindre plus rapidement une valeur maximale, aux alentours de 40°C, par rapport à celles des perchlorates et des nitrates de lanthanides qui atteignent, elles, une valeur maximale vers 55°C. Avec l'élévation de température, on observe toujours une répartition bimodale des capacités calorifiques molaires standard en fonction de la série des lanthanides (*i.e. gadolinium break*). Sur la **Figure I-18**, seule la valeur de $C_{p,s}^0[Eu(ClO_4)_3(aq)]$ chute à 55°C (Xiao et Tremaine, 1997a). Les capacités calorifiques molaires standard du perchlorate de gadolinium et d'ytterbium de Xiao et de Hakin sont en bonne cohérence.

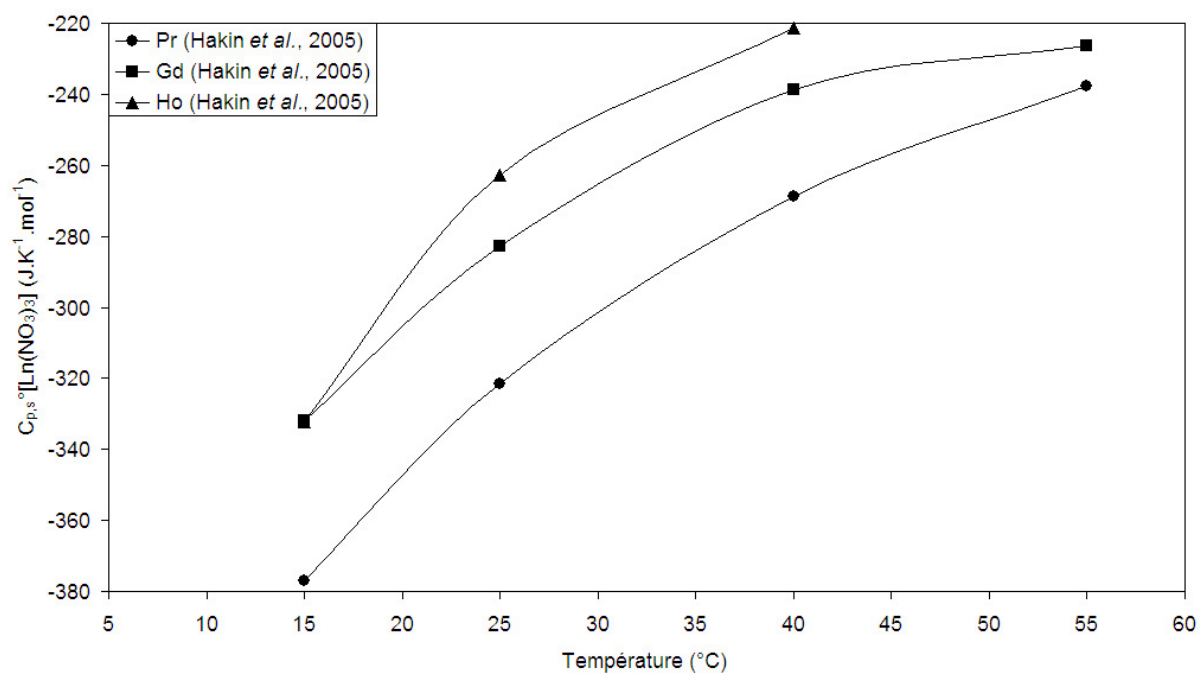


Figure I-16 : Évolution des capacités calorifiques molaires standard des nitrates de lanthanides en fonction de la température, à 0.1 MPa.

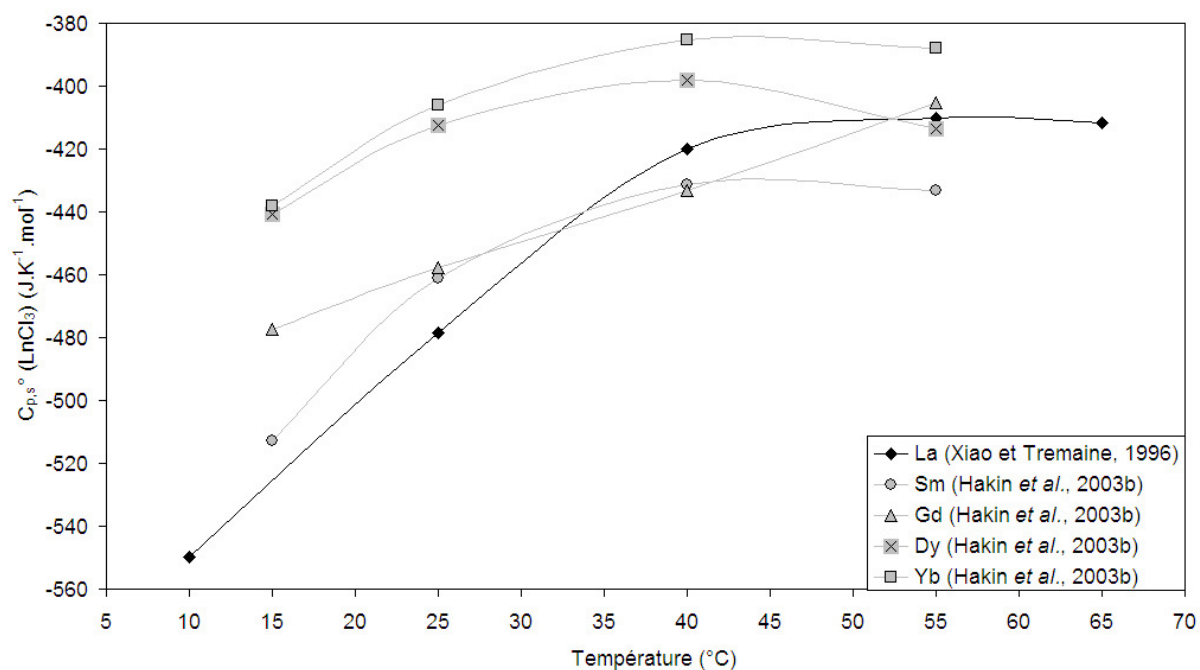


Figure I-17 : Évolution des capacités calorifiques molaires standard des chlorures de lanthanides en fonction de la température, à 0.1 MPa.

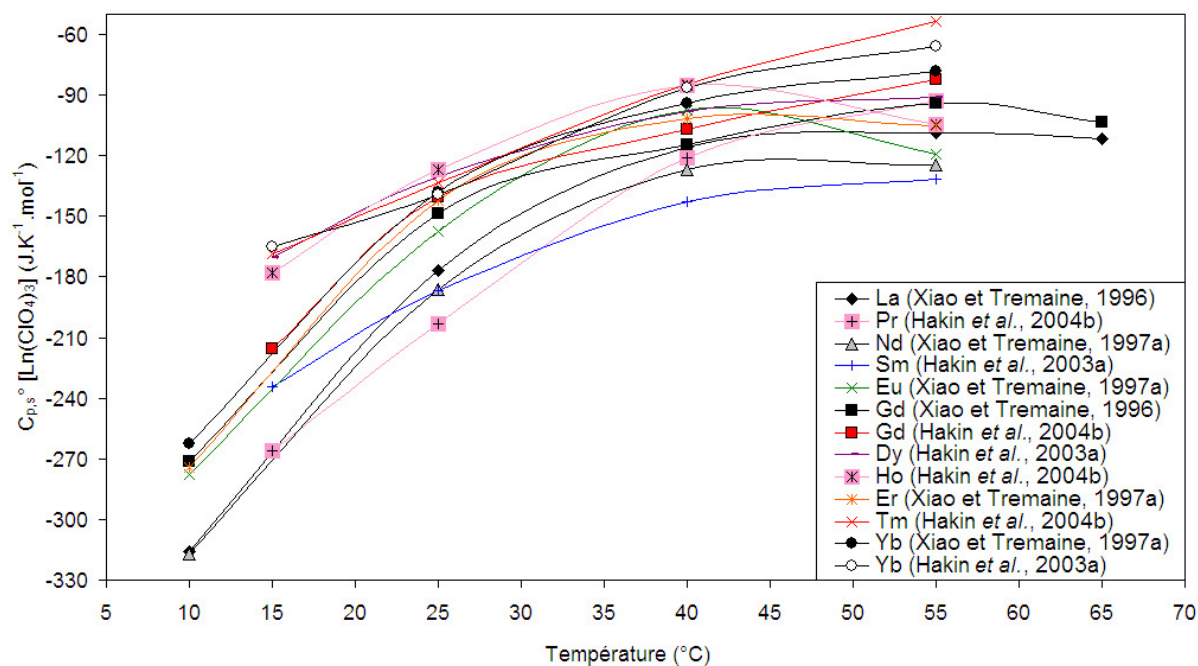


Figure I-18 : Évolution des capacités calorifiques molaires standard des perchlorates de lanthanides en fonction de la température, à 0.1 MPa.

Cations lanthanides

Comme pour les volumes, il est nécessaire de connaître la contribution calorimétrique des différents anions afin de pouvoir accéder à la capacité calorifique standard du cation lanthanide. Nous donnons ci-dessous les différentes valeurs de $C_{p,s}^0(\text{anion})$ prises dans la littérature à 25°C et 0.1 MPa. En utilisant la définition des propriétés conventionnelles (*cf. paragraphe I.1.3*), Hakin *et al.* (2005) ont pris pour valeur $C_{p,s}^0(\text{NO}_3^-) = -73.51 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ issue de Criss et Millero (1999). Pour la capacité calorifique standard de l'anion chlorure, Xiao et Tremaine (1996, 1997a) ont pris la valeur de Tremaine *et al.* (1986) ($-126.23 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), alors que Hakin *et al.* (2003b) ont choisi la valeur de $-120.79 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ donnée par Ballerat-Busserolles *et al.* (1999), soit une différence d'environ $5.5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Enfin pour la capacité calorifique de l'anion perchlorate, Xiao et Tremaine (1996, 1997a) et Hakin *et al.* (2003a, 2004a) ont utilisé les valeurs de Hovey *et al.* (1988a).

Dans le **Tableau I-5** sont répertoriées les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature pour les capacités calorifiques molaires standard des cations lanthanides (Xiao et Tremaine, 1996, 1997a ; Hakin *et al.*, 2003a, 2003b, 2004a, 2004b, 2005), ainsi que les valeurs compilées dans les bases de données par Shock et Helgeson (1988) et plus récemment, par Criss et Millero (1999) (en grisé) et enfin, les valeurs corrélées par Marriott *et al.* (2001). Nous indiquons en indice l'anion utilisé pour la détermination des propriétés calorimétriques du cation.

Tableau I-5 : Capacités calorifiques molaires standard des cations lanthanides (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) en fonction de la température et à pression de saturation.

| | | Température (°C) | | | | |
|------------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | 10 | 15 | 25 | 40 | 55 |
| $\text{La}^{3+} (\text{aq})$ | Shock et Helgeson, 1988 | | | -155.64 | | |
| | Xiao et Tremaine, 1996 | -101.50 Cl, -128.80 Per | | -99.90 Cl, -102.80 Per | -75.70 Cl, -85.00 Per | -79.70 Cl, -95.20 Per |
| | Criss et Millero, 1999 | | | -85.28 | | |
| | Marriott <i>et al.</i> , 2001 | | | 98 | | |
| $\text{Ce}^{3+} (\text{aq})$ | Shock et Helgeson, 1988 | | | -161.50 | | |
| | Marriott <i>et al.</i> , 2001 | | | -102.00 est | | |
| $\text{Pr}^{3+} (\text{aq})$ | Shock et Helgeson, 1988 | | | -199.58 | | |
| | Criss et Millero, 1999 | | | -106.57 | | |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2004b | | -125.10 Per | -127.90 Per | -95.60 Per | -76.40 Per |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2005 | | -103.00 Ni | -109.00 Ni | -106.00 Ni | -89.00 Ni |
| $\text{Nd}^{3+} (\text{aq})$ | Shock et Helgeson, 1988 | | | -180.75 | | |
| | Xiao et Tremaine, 1997a | -130.10 Per | | -111.90 Per | -96.00 Per | -111.10 Per |
| | Criss et Millero, 1999 | | | -104.08 | | |
| $\text{Pm}^{3+} (\text{aq})$ | Marriott <i>et al.</i> , 2001 | | | -110.00 est | | |
| $\text{Sm}^{3+} (\text{aq})$ | Shock et Helgeson, 1988 | | | -181.17 | | |
| | Criss et Millero, 1999 | | | -116.67 | | |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2003a | | -94.00 Per | -111.20 Per | -117.00 Per | -115.00 Per |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2003b | | -117.80 Cl | -98.70 Cl | -92.40 Cl | -99.30 Cl |
| $\text{Eu}^{3+} (\text{aq})$ | Shock et Helgeson, 1988 | | | -153.13 | | |
| | Xiao et Tremaine, 1997a | -91.00 Per | | -83.40 Per | -66.40 Per | -105.80 Per |
| | Criss et Millero, 1999 | | | -72.67 | | |
| $\text{Gd}^{3+} (\text{aq})$ | Shock et Helgeson, 1988 | | | -150.21 | | |
| | Xiao et Tremaine, 1996 | -87.00 Per | | -73.60 Per | -87.50 Per | -87.70 Per |
| | Criss et Millero, 1999 | | | -67.66 | | |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2003b | | -82.00 Cl | -95.30 Cl | -94.30 Cl | -71.10 Cl |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2004b | | -74.80 Per | -64.80 Per | -81.50 Per | -66.00 Per |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2005 | | -58.00 Ni | -70.00 Ni | -76.00 Ni | -78.00 Ni |
| $\text{Tb}^{3+} (\text{aq})$ | Shock et Helgeson, 1988 | | | -169.45 | | |
| | Criss et Millero, 1999 | | | -70.92 | | |
| $\text{Dy}^{3+} (\text{aq})$ | Shock et Helgeson, 1988 | | | -132.63 | | |
| | Criss et Millero, 1999 | | | -69.56 | | |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2003a | | -29.00 Per | -55.00 Per | -73.00 Per | -75.00 Per |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2003b | | -45.40 Cl | -50.00 Cl | -59.20 Cl | -79.50 Cl |
| $\text{Ho}^{3+} (\text{aq})$ | Shock et Helgeson, 1988 | | | -139.33 | | |
| | Criss et Millero, 1999 | | | -87.48 | | |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2004b | | -37.00 Per | -51.10 Per | -59.50 Per | -88.20 Per |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2005 | | -58.00 Ni | -50.00 Ni | -59.00 Ni | |
| $\text{Er}^{3+} (\text{aq})$ | Shock et Helgeson, 1988 | | | -143.51 | | |
| | Xiao et Tremaine, 1997a | -87.10 Per | | -68.30 Per | -71.00 Per | -91.40 Per |
| | Criss et Millero, 1999 | | | -60.65 | | |
| $\text{Tm}^{3+} (\text{aq})$ | Shock et Helgeson, 1988 | | | -143.51 | | |
| | Criss et Millero, 1999 | | | -67.95 | | |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2004b | | -27.40 Per | -57.50 Per | -59.10 Per | -37.50 Per |
| $\text{Yb}^{3+} (\text{aq})$ | Shock et Helgeson, 1988 | | | -152.30 | | |
| | Xiao et Tremaine, 1997a | -75.40 Per | | -63.90 Per | -63.40 Per | -64.30 Per |
| | Criss et Millero, 1999 | | | -57.19 | | |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2003a | | -24.00 Per | -64.00 Per | -61.00 Per | -50.00 Per |
| | Hakin <i>et al.</i> , 2003b | | -42.90 Cl | -43.50 Cl | -46.30 Cl | -54.10 Cl |
| $\text{Lu}^{3+} (\text{aq})$ | Shock et Helgeson, 1988 | | | -133.89 | | |
| | Criss et Millero, 1999 | | | -57.41 | | |

Anions utilisés pour la détermination: Cl: chlorure; Ni: nitrate; Per: perchlorate; Tri: Triflate
est: valeur estimée

Rem.: à 65°C, Xiao et Tremaine (1996) ont déterminé $C_{p,s}^*(\text{La}^{3+})_{\text{Cl}} = -83.00$, $C_{p,s}^*(\text{La}^{3+})_{\text{Per}} = -101.40$, $C_{p,s}^*(\text{Gd}^{3+})_{\text{Per}} = -93.10 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

La **Figure I-19** montre l'évolution des capacités calorifiques molaires standard des cations lanthanides à 25°C et 0.1 MPa. Nous rappelons que le travail de Shock et Helgeson (1988) est basé uniquement sur les travaux expérimentaux de Spedding, alors que celui de Criss et Millero (1999) utilise les mesures expérimentales de Xiao et Tremaine (1996, 1997a), couplées avec les données de Spedding (Spedding et Jones, 1966 ; Spedding *et al.*, 1979). Les données de l'équipe de Hakin n'ont été incluses dans aucune base de données, vu la date récente de leur détermination.

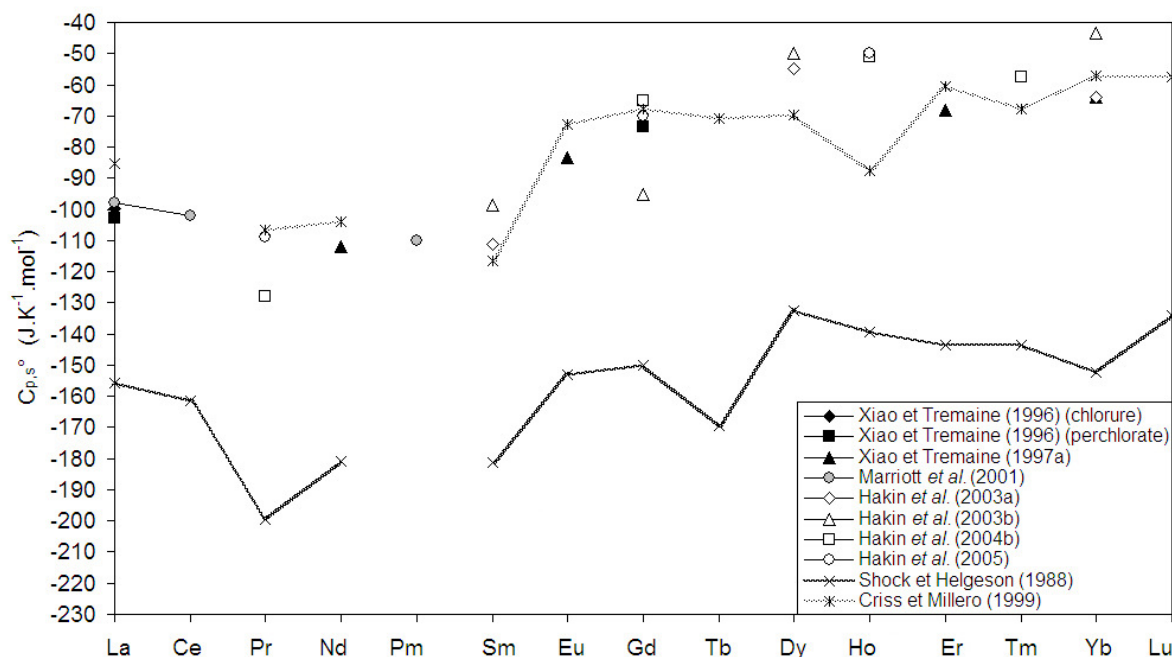


Figure I-19 : Évolution des capacités calorifiques molaires standard des cations lanthanides, à 25°C et 0.1 MPa, en fonction de la série des lanthanides.

La **Figure I-19** montre que les capacités calorifiques données par Shock et Helgeson (1988) sont plus négatives que celles nouvellement mesurées et compilées. On a montré précédemment que cette forte divergence peut être due aux erreurs systématiques liées à la mesure des capacités calorifiques par calorimétrie adiabatique. De plus, dans leur série d'articles concernant les mesures des sels de lanthanides, Spedding et ses collaborateurs ont noté que leurs capacités calorifiques des solutions de NaCl sont en bon accord avec les données issues de Randall et Rossini (1929). Or, ces dernières sont, pour les solutions diluées, systématiquement plus basses que les données nouvellement évaluées par Archer (1992). Dans la **Figure I-19**, on peut voir que, mis à part les données compilées par Shock et Helgeson (1988) basées sur les mesures expérimentales de Spedding, les Terres Rares légères (La au Sm) ont une capacité calorifique plus basse que les Terres Rares moyennes à lourdes, d'environ $30 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (*i.e. gadolinium break* déjà observé dans le cas des sels de lanthanides).

En conclusion de cette étude bibliographique sur les volumes et les capacités calorifiques des sels et des cations lanthanides, deux points peuvent être abordés. Le premier est que les nouvelles mesures volumiques menées à bien par les équipes de Tremaine et de Hakin à l'aide de la densimétrie à tube vibrant et à écoulement n'ont pas apporté, à 25°C, de nouvelles informations. Ils ont confirmé les anciens travaux expérimentaux de Spedding réalisés à l'aide de techniques plus *classiques*. En revanche, les nouvelles mesures de capacités calorifiques réalisées par la calorimétrie à écoulement (groupes de Tremaine et de Hakin) ont montré les grandes erreurs systématiques des mesures faites par calorimétrie adiabatique par le groupe de Spedding. De plus, les auteurs tendent à utiliser préférentiellement l'équation de Pitzer pour mener à bien leurs extrapolations.

Enfin, le comportement des volumes et des capacités calorifiques molaires standard est dominé par des effets structuraux à basse température (effets d'hydratation) et par des effets de *champ* et de la compressibilité du solvant à haute température (polarisation longue distance du solvant).

I.3.3. Stratégie de l'étude expérimentale

L'étude bibliographique a montré que les mesures de capacités calorifiques ont été réalisées exclusivement pour des températures inférieures à 100°C et à 0.1 MPa. Il existe cependant un nombre limité de données volumiques aux températures supérieures à 100°C et à haute pression. On peut citer les travaux de Xiao *et al.* (1999) qui ont réalisé des mesures volumiques du $Gd(CF_3SO_3)_3(aq)$ jusqu'à 200°C et 26 MPa, et les travaux de Hakin *et al.* (2004a) qui ont mesuré les volumes de $YbClO_4(aq)$ jusqu'à 150°C et 30 MPa. Les données expérimentales utilisées dans les modèles géochimiques (à l'exemple du modèle révisé H.K.F.) sont donc celles réalisées aux conditions ambiantes. Pour cette raison, les modèles sont imprécis dans leur prédiction vers les températures et pressions élevées. De plus, nous avons montré que les données pour les capacités calorifiques à 25°C incluses dans le modèle H.K.F. sont sous-estimées (**Figure I-19**).

Notre objectif est l'amélioration de la connaissance des propriétés thermodynamiques dérivées standard des aquo-ions lanthanides dans une large gamme de température et pression. On se propose d'étudier les propriétés volumiques et calorimétriques de quatre cations lanthanides, La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+} en association avec l'anion triflate ($-CF_3SO_3^-$). Les raisons du choix de l'anion triflate ont été évoquées précédemment. En plus de l'étude des solutions diluées de triflates de lanthanides, on s'intéresse aux propriétés de l'acide triflique pour des problèmes d'hydrolyse des cations, et aussi aux solutions de triflate de sodium afin d'accéder aux propriétés de l'anion triflate. Pour chacun des trois types de solutions diluées (solution binaire d'acide triflique HCF_3SO_3 , solution binaire de triflate de sodium $NaCF_3SO_3$ et enfin solutions ternaires de triflates de lanthane $La(CF_3SO_3)_3$, de néodyme $Nd(CF_3SO_3)_3$, de gadolinium $Gd(CF_3SO_3)_3$ et d'ytterbium $Yb(CF_3SO_3)_3$), nous mesurerons les différences de densité entre les solutions et l'eau ($\Delta\rho = \rho - \rho_w$) et les rapports de capacités calorifiques spécifiques ($c_{p,s} / c_{p,w} = 1 + \Delta c_p / c_{p,w}$), selon la méthodologie décrite ci-dessous.

Le degré d'hydrolyse des lanthanides aqueux étant inconnu aux hautes températures, nous ajoutons volontairement une masse de concentration connue d'acide triflique aux solutions de triflates de lanthanides.

Le calcul des propriétés molaires apparentes afin d'obtenir les données standard par extrapolation se fait en utilisant la règle de Young. Dans le cas d'un système ternaire, le soluté (s) est dissous dans le solvant (eau w + acide a). On mesure donc les propriétés molaires apparentes de mélange X_{mix}^ϕ . Afin d'obtenir la propriété molaire apparente du soluté X_s^ϕ , on utilise la règle de Young et Smith (1954) telle que :

$$X_{mix}^\phi = \frac{m_a}{m_a + m_s} X_a^\phi + \frac{m_s}{m_a + m_s} X_s^\phi + \delta_{as}^X \quad (\text{I-3-2})$$

Le terme d'excès de mélange δ_{as}^X est le coefficient de la loi de Young, qui reflète les interactions entre les deux composés. Pour de faibles concentrations, il est proche de zéro et a donc été négligé.

Le volume molaire apparent, exprimé pour le système binaire par la relation (I-1-16), peut s'écrire pour un système ternaire :

$$V_{mix}^\phi = \frac{m_a M_a + m_s M_s}{(m_a + m_s)(\rho_w + \Delta\rho)} - \frac{\Delta\rho}{\rho_w (\rho_w + \Delta\rho)(m_a + m_s)} \quad (\text{I-3-3})$$

et la capacité calorifique molaire apparente, exprimée pour un système binaire par la relation (I-1-18), peut s'écrire pour un système ternaire :

$$C_{p,mix}^\phi = c_{p,r} c_{p,w} (m_a M_a + m_s M_s) + \frac{(c_{p,r} - 1) c_{p,w}}{(m_a + m_s)} \quad (\text{I-3-4})$$

Nos résultats expérimentaux seront comparés avec les travaux réalisés par l'équipe de Tremaine sur l'acide triflique et le triflate de sodium (Xiao et Tremaine, 1997b ; Xiao *et al.*, 2001), sur le triflate de lanthane (Xiao *et al.*, 1996) et sur le triflate de gadolinium (Xiao *et al.*, 1996, 1999). Les résultats de Hakin *et al.* (2004a) pour l'acide perchlorique et le perchlorate d'ytterbium sont également utiles car ils doivent montrer une tendance analogue avec ceux pour l'acide triflique et le triflate de gadolinium. Les propriétés molaires apparentes des solutions d'acide triflique, de triflate de sodium et de triflates de lanthanides sont ensuite extrapolées à dilution infinie où les interactions soluté-solvant sont dominantes par rapport aux interactions soluté-soluté, en utilisant le système d'équations de Pitzer (*cf* **paragraphe I.2.1**).

Afin de déterminer les propriétés volumiques et calorimétriques des quatre cations lanthanides, les propriétés molaires standard de l'anion triflate doivent être connues. Faisant l'hypothèse que le soluté est complètement ionisé à dilution infinie, les propriétés molaires standard sont alors considérées comme des propriétés additives d'ions individuels. Ainsi, deux voies sont possibles pour connaître la contribution de l'anion triflate.

La première, et la plus rapide, est de considérer les propriétés molaires standard de $CF_3SO_3^-(aq)$ comme égale à celles de l'acide triflique, en liaison avec les propriétés conventionnelles où $X_s^0(H^+aq) = 0$ (cf. **paragraphe I.1.3**). Dans ce cas, on peut écrire :

$$X_s^0(CF_3SO_3^-aq) = X_s^0(HCF_3SO_3^-aq) - X_s^0(H^+aq) = X_s^0(HCF_3SO_3^-aq) \text{ avec } X_s^0 = V_s^0 \text{ ou } C_{p,s}^0$$

La seconde façon de procéder est de calculer les propriétés molaires standard de $CF_3SO_3^-aq$ à partir des valeurs de V_s^0 et de $C_{p,s}^0$ pour $NaCF_3SO_3(aq)$ et pour $Na^+(aq)$ telles que :

$$X_s^0(CF_3SO_3^-aq) = X_s^0(NaCF_3SO_3^-aq) - X_s^0(Na^+aq) \text{ avec } X_s^0 = V_s^0 \text{ ou } C_{p,s}^0$$

Les valeurs pour $X_s^0(Na^+aq)$ sont obtenues par l'équation révisée de H.K.F. (Tanger et Helgeson, 1988). Les propriétés de l'anion triflate ainsi obtenues sont conformes au modèle H.K.F.

Connaissant les propriétés de l'anion triflate, on pourra en déduire les propriétés des quatre cations lanthanides (notés $Ln^{3+}aq$) telles que :

$$X_s^0(Ln^{3+}aq) = X_s^0[Ln(CF_3SO_3^-)_3aq] - 3 X_s^0(CF_3SO_3^-aq) \text{ avec } X_s^0 = V_s^0 \text{ ou } C_{p,s}^0$$

Ces nouvelles propriétés volumiques et calorimétriques permettent d'obtenir de nouveaux paramètres H.K.F. plus réalistes pour La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} et Yb^{3+} .

CHAPITRE I.4: PRÉPARATION DES SOLUTIONS

I.4.1. Solutions d'acide triflique

I.4.1.1. Généralités

L'acide trifluoromethanesulfonique HCF_3SO_3 , appelé plus communément *acide triflique*, compte parmi les acides connus les plus forts, avec un $\text{pK}_a = -13.6$ (*Encyclopedia of Chemical Technology*). Ce liquide, fumant à l'air, incolore à légèrement brunâtre, est ininflammable, fortement hygroscopique et incompatible avec les bases. L'acide triflique présente de nombreux avantages : sa stabilité thermique, qui est de loin supérieure à toutes celles des autres acides, sa résistance face aux réactions d'oxydo-réduction, et le fait qu'il ne libère pas d'ions fluorures, même en présence de nucléophiles forts. Grâce à ses propriétés spéciales, l'acide triflique est utilisé dans de nombreuses applications, telles que dans l'industrie plastique comme catalyseur de polymérisation-oligomérisation, dans l'industrie du pétrole comme catalyseur de protonisation, ou encore dans l'industrie pharmaceutique pour synthétiser des nucléosides, des antibiotiques, des stéroïdes, des protéines, des glycosides, etc. L'acide triflique et ses dérivés couvrent donc une large gamme de réactions en chimie organique. Beaucoup de réactions chimiques et de processus techniques ne peuvent pas être réalisés sans eux. Les sels d'acide triflique sont, eux aussi, très intéressants dans la technologie et en laboratoire. Ils sont utilisés en micro-électronique, dans la technologie des membranes polymères et dans la préparation de synthèse organique¹. Un développement récent est l'utilisation de triflates de lanthanides comme nouveau catalyseur pour différents processus chimiques.

Pour notre étude, le choix de l'anion triflate sur les autres anions (chlorure, perchlorate, nitrate,...) s'est imposé en raison de sa faible complexation avec les cations lanthanides et de sa grande stabilité thermique (cf. conclusion du **paragraphe I.3.1**).

I.4.1.2. Préparation des solutions

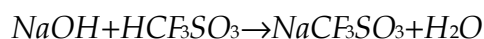
Pour la préparation de leurs solutions *mères*, Xiao *et al.* (2001) ont purifié l'acide triflique par distillation du produit commercial (*Alfa*, 99 %). En effet, la spectroscopie Raman a révélé que l'acide triflique utilisé lors de leurs précédents travaux contenait 0.5 % d'acide sulfurique en masse. Après purification, il contient moins de 0.1 % d'acide sulfurique.

¹ http://www.klausfmeier.de/triflic_description.htm.

Pour notre étude, nous n'avons pas préalablement distillé le produit commercial. Nos solutions mères d'acide triflique HCF_3SO_3 sont préparées à partir de l'acide triflique pur (*Strem Chemicals*, 99 %) ¹.

❖ Dosage

Dans un premier temps, la concentration des solutions d'acide triflique est déterminée par dosage volumétrique et mesure du pH, à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à 1 ou 0.1 mol.kg^{-1} , selon la réaction :



Or, ce dosage est restreint par le fait que le triflate de sodium (NaCF_3SO_3) a une solubilité limitée dans l'eau. Nous avons donc employé, dans un deuxième temps, la procédure de dosage décrite notamment par Xiao et Tremaine (1997b). Cette procédure utilise à la place de NaOH , du T.R.I.S. (ou trihydroxyméthylaminométhane) de formule ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$) (**Figure I-20**). Cette base ne précipite pas l'acide triflique.

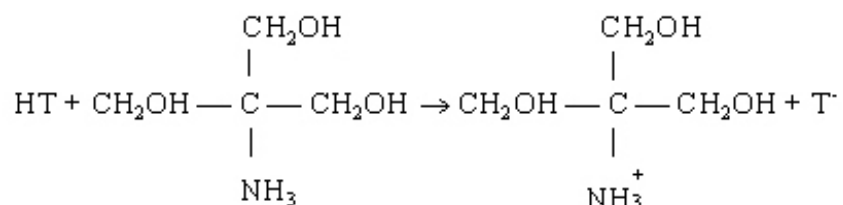


Figure I-20 : Formule développée du T.R.I.S. (*T* abréviation pour CF_3SO_3).

Le T.R.I.S., de masse molaire $121.14 \text{ g.mol}^{-1}$, se présente sous forme d'une poudre très fortement hygroscopique (*Acros Organics*). Son pK_a est de 8.3 à 20°C . La concentration des solutions d'acide triflique (1 à 2 mol.kg^{-1}) est déterminée par dosage volumétrique à l'aide d'une solution de T.R.I.S. à 0.1 mol.kg^{-1} . La densité de la solution de T.R.I.S. est mesurée à l'aide du densimètre *Anton Paar DMA 35 N*. Le dosage peut être suivi, soit par colorimétrie en présence de l'indicateur coloré rouge de méthyle² (Xiao et Tremaine 1997b), soit par mesure du pH. Cette dernière méthode est préférable à la première, car on s'affranchit d'une appréciation de changement de couleur pas toujours net. Au point d'équivalence, le nombre de moles de T.R.I.S. est égale au nombre de moles d'acide triflique.

❖ Dilution

Des solutions diluées d'acide triflique sont préparées à partir des solutions mères concentrées (1 à 2 mol.kg^{-1}). Dans le cas d'un système binaire (eau + acide triflique ou eau + triflate de sodium), le calcul de la molalité des solutions diluées (solutions filles) s'effectue selon la formule suivante :

¹ Ampoule de 250 g, masse molaire = $150.078 \text{ g.mol}^{-1}$.

² Le rouge de méthyle ou acide diméthylamino-4 phénylazo-2 benzoïque, de formule $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$, de masse molaire $M=269.3 \text{ g.mol}^{-1}$, est une poudre rouge foncé pratiquement insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Il est préparé en solution à 0.002 % dans l'alcool. Il vire entre 4.2 et 6.2, avec une couleur rouge en milieu acide et jaune en milieu basique.

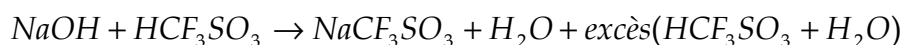
$$m^f = m^M \frac{1}{(g_w / m^M) (1 + M_s m^M) + 1} \quad (\text{I-4-1})$$

avec m^f et m^M les molalités respectives des solutions *filles* (diluée) et *mère* (en mol.kg⁻¹) ; g_w la masse d'eau (en kg) et M_s la masse molaire du soluté (en kg.mol⁻¹).

Les solutions sont préparées par pesée, avec de l'eau déionisée sur résines échangeuses d'ions (conductivité inférieure à 10⁻⁶ S, *Seral Pure AP 30*), filtrée puis dégazée sous vide à chaud. Cinq jeux de concentrations sont réalisés : 0.4, 0.2, 0.1, 0.05 et 0.025 mol.kg⁻¹. Toutes les solutions ont reposé environ 24 heures avant leur usage.

I.4.2. Solutions de triflate de sodium

Xiao et Tremaine (1997b) ont synthétisé du triflate de sodium solide en neutralisant une solution d'acide triflique par une solution d'hydroxyde de sodium. Le sel est recristallisé deux fois à partir de l'eau, et laissé reposer pendant une semaine, puis filtré et enfin séché à 120°C jusqu'à obtention d'une masse constante. La solution mère de triflate de sodium est préparée à partir de ces sels purifiés. Dans notre étude, nous n'avons pas procédé de cette manière. En effet, nos solutions de triflate de sodium sont préparées par neutralisation d'une solution d'acide triflique avec une solution d'hydroxyde de sodium NaOH, selon la réaction fortement exothermique :



On ajoute donc une solution de NaOH à 1 mol.kg⁻¹ à une solution d'acide triflique 1 mol.kg⁻¹, afin de déterminer le point équivalent. Ensuite, une quantité d'acide triflique est ajoutée pour que la solution de triflate de sodium ait un pH légèrement inférieur au pH du point d'équivalence. La solution *mère* (à 0.5 ou 1 mol.kg⁻¹) ainsi obtenue est diluée comme précédemment (**équation I-4-1**). Seulement quatre jeux de concentrations sont réalisés : 0.3, 0.15, 0.05 et 0.025 mol.kg⁻¹.

I.4.3. Solutions de triflates de lanthanides

Nous étudions quatre triflates de lanthanides:

1. le triflate de lanthane, $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ de masse molaire 586.1158 g.mol⁻¹.
2. le triflate de néodyme, $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ de masse molaire 591.4503 g.mol⁻¹.
3. le triflate de gadolinium, $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ de masse molaire 604.4603 g.mol⁻¹.
4. le triflate d'ytterbium, $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ de masse molaire 620.2503 g.mol⁻¹.

I.4.3.1. Synthèse

Nous avons utilisé la synthèse classiquement décrite par Spedding *et al.* (1966) et reprise par Xiao et Tremaine (1996). La **Figure I-21** illustre le principe de cette synthèse. Les solutions *mères* de

triflates de lanthanides sont obtenues par réaction à chaud (80°C) entre l'acide triflique et l'oxyde de lanthanide. L'avancement de la réaction est contrôlé par la mesure du pH.

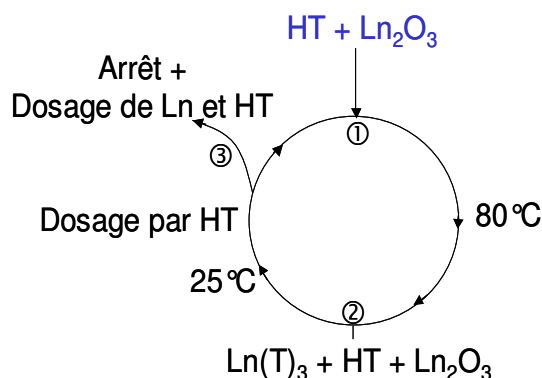
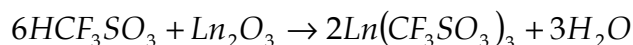


Figure I-21 : Schéma de la synthèse des triflates de lanthanides (T abréviation pour CF_3SO_3).

Dans un réacteur est introduit une solution d'acide triflique (*Strem Chemicals*, 99 %), de molalité connue (environ 2.5 mol.kg^{-1}), à laquelle on ajoute doucement de la poudre d'oxyde de lanthanide (poudre pure à 99.9 %, *Strem Chemicals*) en excès. La réaction est exothermique.



La solution est chauffée à environ 80°C pendant trois heures, puis est refroidie. Au cours de la réaction, le pH a augmenté. On ajoute donc de l'acide triflique afin d'avoir un pH acide, compris entre 1.5 et 2. L'opération est répétée plusieurs fois (chauffage, refroidissement et ajout d'acide triflique), jusqu'à ce que le pH reste au point équivalent, c'est-à-dire entre 1.5 et 2. La solution finale présente donc un léger excès d'acide triflique. La solution est ensuite filtrée à travers une membrane en acétate de cellulose avec des pores de $0.45 \mu\text{m}$ de diamètre (*Sartorius*).

Les solutions ainsi préparées présentent toutes un excès d'acide triflique. L'idéal est l'obtention de poudres de triflates de lanthanides exemptes d'acide triflique, et que l'on peut mettre directement en solution. Dans ce but, deux méthodes de synthèse par *cristallisation* ont été testées. La première consiste en une simple évaporation de l'eau des solutions de triflates de lanthanides précédemment obtenues. La seconde, elle, consiste à faire précipiter le triflate de lanthanide à l'aide de différents solvants tels que l'acétone, l'éthanol, le D.M.S.O., l'acide phosphorique, le butanol. Au regard des très faibles rendements obtenus par les deux méthodes, nous n'avons pas persister dans l'utilisation de cette voie de synthèse par *cristallisation*.

I.4.3.2. Préparation des solutions

Comme pour les solutions d'acide triflique et de triflate de sodium, nous devons déterminer la concentration en lanthanides et en acide triflique (l'excès) de chaque solution *mère*, puis préparer par pesée quatre jeux de solutions diluées.

Dosage des cations lanthanides

Au cours de ce travail, deux méthodes de dosage des cations lanthanides ont été utilisées. Nos premières solutions de triflates de lanthanides ont été dosées par dosage titrimétrique. Puis, cette méthode a été délaissée au profit du dosage à l'aide d'une électrode spécifique au fluor. Les raisons de ce choix et la description des deux méthodes sont présentées ci-dessous.

❖ Dosage titrimétrique des métaux

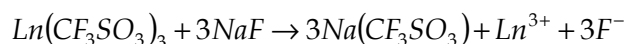
Le dosage des métaux est basé sur la propriété qu'ont certains ions métalliques à former des complexes hydrosolubles, non dissociés appelés *chélates*, en présence de composés commercialisés sous le nom de *Titriplex*® (Merck, 1964). Xiao et Tremaine (1996) et Xiao *et al.* (1999) déterminent les concentrations des Ln^{3+} par titration à l'E.D.T.A.³ (ou *Titriplex*), en utilisant le xylénol orangé comme indicateur coloré et la méthénamine pour tamponner la solution à $\text{pH} = 6$.

La procédure de dosage Merck (1964) des ions lanthanides est la suivante : on pèse 0.25 à 0.26 g de poudre d'hexaméthylène tétramine $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ à laquelle on ajoute, au maximum, 0.025 g de sel de tétrasodium xylénol orangé (indicateur coloré de formule $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$). A ce mélange sont ajoutés 5 g de solution de triflate de lanthanide de molalité 0.1 mol.kg⁻¹. Pour une solution de molalité 0.3 mol.kg⁻¹, environ 1.7 g de solution sont nécessaires, c'est-à-dire trois fois moins que pour 0.1 mol.kg⁻¹. Le tout est dilué avec environ 50 g d'eau déionisée. La solution ainsi préparée est de couleur mauve. Elle est dosée par une solution de *Titriplex III* de molarité 0.1 mol.L⁻¹, ajoutée à l'aide d'une microburette. La solution va virer une première fois au rouge, puis une deuxième fois au jaune. C'est au cours de ce dernier virage que le dosage du cation lanthanide est terminé.

L'inconvénient de cette technique de dosage est son imprécision (1 à 2 %), car elle est dépendante d'un changement de couleur pas toujours facile à apprécier. Pour cette raison, nous avons préféré une autre méthode : le dosage potentiométrique avec des électrodes spécifiques au fluor.

❖ Utilisation d'électrode spécifique au fluor

Les lanthanides sont dosés par potentiométrie à l'aide d'électrodes spécifiques au fluor ORION Model 94-09. Les solutions mères de triflates de lanthanides sont préalablement diluées à environ 0.025 mol.kg⁻¹, puis dosées par ajout volumique d'une solution de fluorure de sodium (NaF) à 0.1 mol.kg⁻¹, à l'aide d'une burette automatique Mettler Toledo DL50 Rondolino, selon la réaction :



La densité de la solution de NaF est mesurée à l'aide du densimètre Anton Paar DMA 35 N.

³ sel disodique de l'acide éthylènediaminetétra-acétique. Complexant hexadenté utilisé dans le dosage des sels métalliques, poudre granuleuse blanche, facilement hydrosoluble, faiblement biodégradable.

Cette méthode potentiométrique permet le dosage des ions fluorures F^- libres dans les solutions aqueuses, jusqu'à des teneurs de 500 mg.L^{-1} , et par conséquent le dosage des cations lanthanides. Le dosage potentiométrique avec des électrodes spécifiques aux ions fluorures est décrit en détail dans la norme AFNOR NF T 90-004. La précision est inférieure à 1 %.

Dosage de l'excès d'acide triflique

Les solutions de triflate de lanthanides ont un excès d'acide triflique, lié à la fois à leur synthèse et à l'ajout volontaire pour les expériences à haute température afin d'empêcher l'hydrolyse. Il est nécessaire de connaître la concentration de cet excès. Aussi, le dosage de l'excès d'acide triflique est effectué de la même manière que pour la détermination de la concentration des solutions d'acide triflique, c'est-à-dire par dosage volumétrique et pH-métrie à l'aide d'une solution de T.R.I.S.

Quand le dosage des cations lanthanides est effectué par dosage titrimétrique (utilisation de *Titriplex*), l'excès d'acide triflique est dosé par pH-métrie, par ajout volumique d'une solution de T.R.I.S. à 0.1 mol.kg^{-1} (dont la densité est mesurée par le densimètre *Anton Paar DMA 35 N*), à l'aide d'une burette automatique *Mettler Toledo DL50 Rondolino*.

Quand les cations lanthanides sont dosés par potentiométrie par une électrode spécifique au fluor, les solutions mères de triflates de lanthanides ont été préalablement diluées à environ $0.025 \text{ mol.kg}^{-1}$. Ainsi, l'excès d'acide triflique est toujours dosé par pH-métrie mais par ajout volumique d'une solution de T.R.I.S. à $0.003 \text{ mol.kg}^{-1}$ (dont la densité est mesurée par le densimètre *Anton Paar DMA 35 N*), à l'aide d'une burette automatique *Mettler Toledo DL50 Rondolino*.

En pratique, la concentration en cations lanthanides et de l'acide triflique en excès n'est pas déterminée en même temps. En effet, on prélève une petite quantité de solution mère de triflates de lanthanides pour laquelle on détermine la concentration en cations lanthanides, soit par dosage titrimétrique, soit en utilisant une électrode spécifique au fluor. Puis, on prélève à nouveau une petite quantité de solution mère de triflates de lanthanides pour laquelle on dose l'excès d'acide triflique par volumétrie et pH-métrie. Dans le **Tableau I-6** sont répertoriées, pour une solution de triflate de lanthane, les molalités en lanthane et en acide triflique déterminées par potentiométrie et par pH-métrie. Dans cet exemple, six dosages du cation lanthane et quatre dosages de l'excès d'acide triflique ont été effectués. On connaît ainsi le nombre de moles de lanthane et d'acide triflique en excès présent dans un gramme de solution de triflate de lanthane. On remarque la bonne reproductibilité des dosages réalisés.

Tableau I-6 : Exemple de la détermination de la molalité en lanthane et de la molalité d'acide triflique en excès pour une solution mère de triflate de lanthane.

| DOSAGE LANTHANE | DOSAGE EXCES D'ACIDE TRIFLIQUE | | |
|--|--|---|--|
| nombre de moles dans 1 g solution (x 10 ⁻⁶) | nombre de moles dans 1 g solution (x 10 ⁻⁶) | molalité Ln(CF ₃ SO ₃) ₃ | molalité HCF ₃ SO ₃ |
| 647,84 | 1,2740 | 1,0447 | 0,0021 |
| 644,89 | | 1,0371 | 0,0020 |
| 646,30 | | 1,0407 | 0,0021 |
| 645,30 | | 1,0382 | 0,0020 |
| 643,95 | | 1,0347 | 0,0020 |
| 644,92 | | 1,0372 | 0,0020 |
| 647,84 | 0,83717 | 1,0446 | 0,0013 |
| 644,89 | | 1,0370 | 0,0013 |
| 646,30 | | 1,0406 | 0,0013 |
| 645,30 | | 1,0380 | 0,0013 |
| 643,95 | | 1,0346 | 0,0013 |
| 644,92 | | 1,0371 | 0,0013 |
| 655,50 | 0,80338 | 1,0647 | 0,0013 |
| 647,84 | | 1,0446 | 0,0013 |
| 644,89 | | 1,0370 | 0,0013 |
| 646,30 | | 1,0406 | 0,0013 |
| 645,30 | | 1,0380 | 0,0013 |
| 643,95 | | 1,0345 | 0,0013 |
| 644,92 | | 1,0371 | 0,0013 |
| 647,84 | 0,80932 | 1,0446 | 0,0013 |
| 644,89 | | 1,0370 | 0,0013 |
| 646,30 | | 1,0406 | 0,0013 |
| 645,30 | | 1,0380 | 0,0013 |
| 643,95 | | 1,0345 | 0,0013 |
| 644,92 | | 1,0371 | 0,0013 |
| | Molalité Finale (mol.kg ⁻¹) | 1,0382 | 0,0015 |

Pour une mesure de la concentration d'acide triflique en excès, on associe les six concentrations déterminées en cations lanthane. On peut ainsi déterminer les molalités en triflates de lanthane et en acide triflique à l'aide de la relation suivante :

$$m_{La(CF_3SO_3)_3}^f = \frac{n_{La(CF_3SO_3)_3} \times 1000}{g - n_{La(CF_3SO_3)_3} M_{La(CF_3SO_3)_3} - n_{HCF_3SO_3} M_{HCF_3SO_3}} = \frac{n_{La(CF_3SO_3)_3} \times 1000}{g_w}$$

$$\text{et } m_{HCF_3SO_3}^f = \frac{n_{HCF_3SO_3} \times 1000}{g - n_{La(CF_3SO_3)_3} M_{La(CF_3SO_3)_3} - n_{HCF_3SO_3} M_{HCF_3SO_3}} = \frac{n_{HCF_3SO_3} \times 1000}{g_w}$$

avec m^f la molalité de la solution *fil*le ; n le nombre de moles de triflate de lanthane ou d'acide triflique dans un gramme de solution ; g un gramme de solution de triflate de lanthane ; g_w la masse en eau (en grammes) présente dans un gramme de solution et M_s la masse molaire du triflate de lanthane ou de l'acide triflique (en g.mol⁻¹).

L'excès d'acide triflique étant faible, la précision de sa détermination n'influe pas sur la précision de la molalité du lanthane. La molalité finale est une moyenne (**Tableau I-6**).

Ce procédé est utilisé pour déterminer les molalités des solutions *mères* de triflates de lanthanides.

Dilution des solutions mères

Pour chaque solution *mère* de triflates de lanthanides de concentration 0.7 à 1 mol.kg⁻¹, quatre jeux de concentrations sont préparés en utilisant l'équation (I-4-1) : 0.3, 0.15, 0.05 et 0.025 mol.kg⁻¹. La précision sur la concentration en cations lanthanides est d'environ 0.3 à 1.2 % et de 5 à 50 % sur la concentration de l'acide triflique en excès.

I.4.4. Solutions de chlorure de sodium

Des solutions de NaCl de molalité 3 mol.kg⁻¹ et 0.5 mol.kg⁻¹ sont utilisées respectivement pour l'étalonnage du densimètre et pour vérifier le bon fonctionnement du densimètre et du calorimètre (cf. paragraphes I.5.2.5 et I.5.3.5). Elles sont réalisées en utilisant de l'eau déionisée, dégazée et de la poudre de NaCl pure (99 %, Aldrich). Le chlorure de sodium étant hygroscopique, sa poudre est conservée dans une étuve afin d'être séchée (# 150°C). Avant son utilisation, elle est placée dans un dessiccateur contenant un gel de silice en attendant qu'elle refroidisse.

I.4.5. Considérations sur la décomposition thermique des solutions

La décomposition de l'acide triflique à 350°C donne probablement du fluorure d'hydrogène, des oxydes de soufre, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone. Toutefois, afin de s'assurer de la température maximale pour nos expériences, nous avons mesuré la température de décomposition chimique d'une solution d'acide triflique à 1.752 mol.kg⁻¹, à l'aide du calorimètre D.S.C.⁴ 111 Setaram du laboratoire L.T.S.P. Un programme d'élévation de température a été appliqué entre 15 et 470°C à raison de 10°C.min⁻¹, pour une masse de solution de 21.88 mg. A la fin de l'expérience, il reste 0.41 mg de notre solution, soit 1.9 % de la masse initiale. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure I-22**, exprimant le flux thermique (en milliWatts) en fonction de la température (en degrés Celsius). Le premier pic correspond à l'évaporation de l'eau qui est fortement endothermique. Le dernier pic, exothermique, correspond à la décomposition de l'acide triflique. Entre les deux, se trouvent des pics d'évaporation de l'eau liée aux molécules de HCF₃SO₃. La température de dégradation de l'acide triflique est déterminée graphiquement: 351.75°C. La température maximale pour nos expériences sera donc 300°C.

Yanagihara *et al.* (1998) ont effectué une analyse thermo-gravimétrique (A.T.G.) et une analyse thermique différentielle (A.T.D.) de plusieurs triflates de lanthanides. La décomposition se produit en deux temps : une phase de déshydratation suivie d'une phase de décomposition s.s. A 600°C, tous les

⁴ Differential Scanning Calorimeter.

triflates de lanthanides sont convertis sous forme correspondante de trifluorides. La réaction de décomposition thermique générale pour les triflates de lanthanide est la suivante :

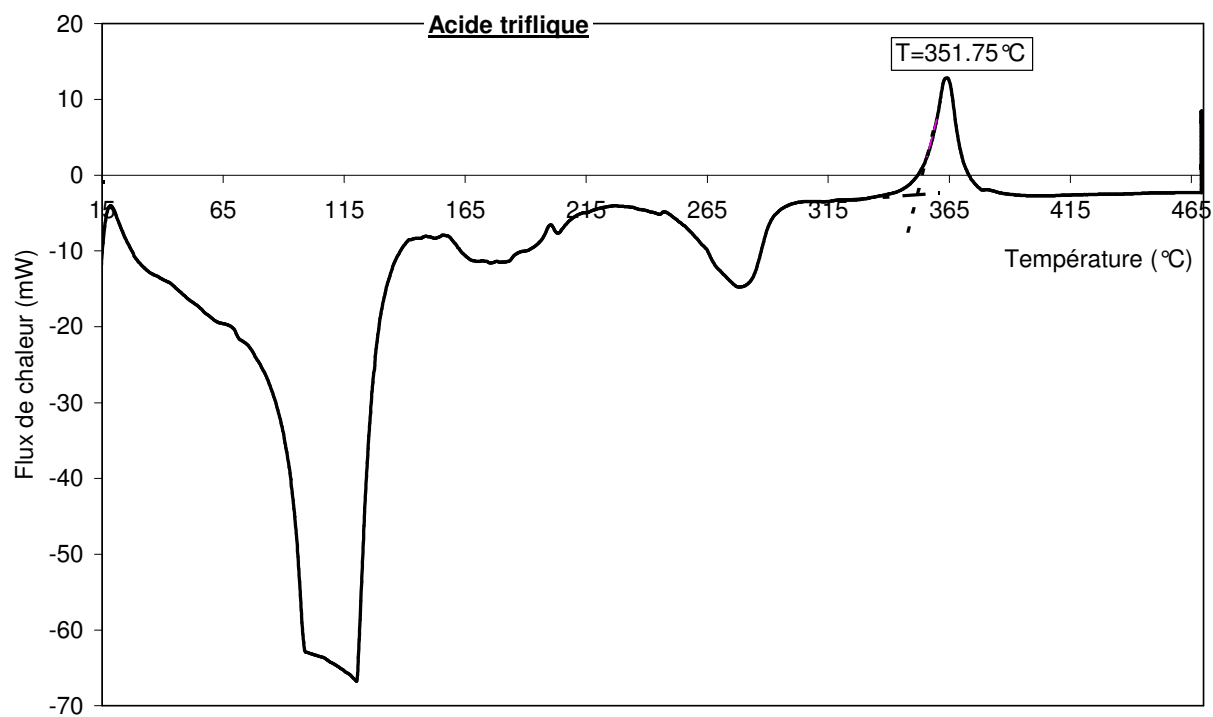
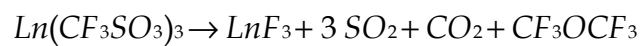


Figure I-22: Décomposition thermique d'une solution d'acide triflique à 1.752 mol.kg⁻¹.

CHAPITRE I.5:

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MODE OPÉRATOIRE

Ce chapitre commence par un bref aperçu des techniques expérimentales utilisées dans la littérature (cf. **Chapitre I.3**) pour la détermination des propriétés volumiques et calorimétriques des cations lanthanides. Ensuite, nous détaillerons le type d'appareillages utilisé dans cette étude.

I.5.1. Aperçu des techniques expérimentales

Dans le **Chapitre I.3**, nous avons présenté les différentes données de la littérature concernant les propriétés volumiques et calorimétriques des cations lanthanides. La mesure de ces propriétés s'est faite avec différentes méthodes et différents appareillages que nous allons décrire brièvement. Nous pouvons les séparer en deux grandes catégories : les appareillages classiques (type *batch*) et ceux à écoulement (type *flow*), ces derniers apparaissant dès les années 70.

I.5.1.1. Techniques type *batch*

Pour réaliser leurs mesures de densités, Spedding et ses collaborateurs ont utilisé trois méthodes différentes : hydrostatique, pycnométrie et dilatométrie.

❖ Méthode hydrostatique

Le principe de base a été établi par Lamb et Lee (1914), puis développé de façon significative par Beams et Clarke (1962). Cette technique, utilisée par Spedding *et al.* (1966, 1974), a été récemment décrite par Wagner *et al.* (2003). Un flotteur magnétique est placé dans une cellule thermostatée qui contient la solution-échantillon, et est immergé dans le liquide à l'aide d'un solénoïde placé au-dessous de la cellule. Un courant est envoyé à travers le solénoïde et génère une force magnétique par laquelle le flotteur peut être maintenu dans une position fixe. La densité du liquide peut être calculée connaissant la masse et le volume du flotteur, ainsi que la force magnétique (la valeur du courant dans le solénoïde) nécessaire pour tenir le flotteur en position fixe. La relation entre la force magnétique sur le flotteur et le courant dans le solénoïde est calibrée à l'aide de fluides de densités connues.

❖ Méthode pycnométrique

Spedding *et al.* (1975a, 1975b) ont mesuré des densités à 25°C, à l'aide d'un pycnomètre Sprengel-Ostwald (40 ou 20 mL, **Figure I-23**). Une description de l'appareil et de la procédure générale est faite par Bauer et Lewin (1959).

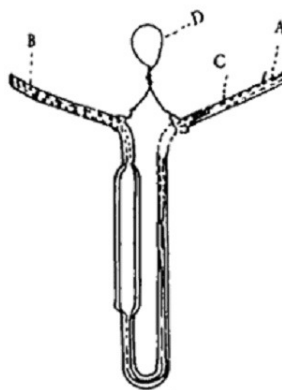


Figure I-23 : Schéma d'un pycnomètre Sprengel-Ostwald.

Le pycnomètre de Sprengel-Ostwald a ses extrémités formées par des tubes fins à parois épaisses (A et B), dont l'un a une marque (C). Un fil de platine ou d'aluminium (D) est accroché à cette marque. Préalablement nettoyé et séché, le pycnomètre est pesé. L'autre tube fin (B) est immergé dans l'échantillon, qui est maintenu 3 à 5°C en dessous de la température indiquée. L'échantillon est aspiré doucement, afin d'empêcher la formation de bulles, jusqu'à ce qu'il monte au-dessus de la marque C. Le pycnomètre est immergé dans un bain d'eau, qui est maintenu à la température souhaitée pendant environ quinze minutes. Puis, l'appareil est enlevé du bain d'eau, essuyé, et pesé (W_1). Le même procédé est répété avec de l'eau distillée (au lieu de l'échantillon) et est pesée (W_2). La densité (ρ) peut être ainsi facilement déterminée.

❖ Méthode dilatométrique

Cette méthode, choisie par Gildseth *et al.* (1975) et Habenschuss et Spedding (1976), permet de faire des mesures en fonction de la température. Le principe d'utilisation est le suivant. Le volume total du dilatomètre est connu pour chaque température. Un volume connu de mercure est introduit dans le dilatomètre dans lequel il est pesé. Après chaque pesée, le dilatomètre est rempli avec la solution dégazée et est à nouveau pesé. Le dilatomètre ainsi rempli est placé dans le thermostat où la température est contrôlée et mesurée précisément. Tous les 5°C, le mercure est retiré du dilatomètre, puis pesé. Les densités du mercure utilisées sont celles données par Beattie *et al.* (1941). Connaissant les masses initiales de mercure et de solution, on peut donc calculer la densité de la solution.

Avant le développement des techniques à écoulement, la technique calorimétrique principalement utilisée pour les liquides était la calorimétrie adiabatique. Spedding *et al.* (1966, 1975c, 1975d et 1979) ont utilisé un calorimètre adiabatique, décrit dans Spedding et Jones (1966). Brièvement, il consiste en un récipient rendu pratiquement adiabatique, c'est-à-dire sans aucun échange de chaleur possible avec le milieu extérieur, par une enveloppe isolante. Un liquide est introduit dans l'enceinte tout en laissant un espace vapeur. La température est augmentée par palier

afin de chauffer l'enceinte et son environnement. La variation d'enthalpie ΔH est déterminée pour chaque palier de température. Connaissant la différence de température ΔT et la variation d'enthalpie ΔH , la capacité calorifique à pression constante C_p est facilement déterminée.

I.5.1.2. Techniques type *flow*

Les techniques de densimétrie et de calorimétrie à écoulement ont été introduites par Picker *et al.* (1971) pour effectuer des mesures proches de l'ambiant. Les méthodes à écoulement présentent de nombreux avantages. Elles sont particulièrement bien adaptées pour la détermination des différences de densités et de capacités calorifiques entre la solution et l'eau, ceci avec une grande sensibilité et un temps de réponse très court. C'est un atout pour l'obtention des propriétés des solutions diluées. Ces méthodes permettent l'élimination de l'espace vapeur et minimisent les risques d'accident, vu la quantité restreinte de fluide dans la zone chaude. Le risque de décomposition de la solution-échantillon et de corrosion du tube est diminué par un faible temps de résidence de la solution-échantillon à l'intérieur de l'appareillage. Cependant, si le faible diamètre des tubes permet une sécurité à haute pression, il présente le désavantage qu'en cas de dépôt d'une phase solide, le système peut être bouché. Ces méthodes consomment, par ailleurs, des quantités relativement importantes de solution (20 mL environ pour une mesure) qui ne peuvent pas être effectivement récupérées. Enfin, pour en terminer avec les inconvénients, l'expérimentateur doit, en général, être assez présent.

Dans leur étude sur les cations lanthanides, les équipes de Tremaine de l'université St John (Newfoundland, Canada) et de Hakin de l'université de Lethbridge (Alberta, Canada) ont utilisé pour leurs mesures à basse température et basse pression des appareillages commerciaux : le densimètre à tube vibrant et à écoulement *Sodev 03D* (Picker *et al.*, 1974) et le microcalorimètre à écoulement *Sodev CP-C* (Picker *et al.*, 1971). Le laboratoire L.T.S.P. dispose, lui aussi, d'appareils commerciaux à écoulement pour réaliser des mesures proches de l'ambiant, comme le densimètre à tube vibrant *SODEV 03DPt* et le calorimètre différentiel *Cp SETARAM* de type Picker.

Des appareillages à écoulement ont été développés spécifiquement pour permettre des mesures aux températures et pressions élevées, afin d'obtenir les propriétés dérivées pour des températures supérieures à 100°C. Il faut cependant souligner qu'ils ne sont pas produits commercialement et sont disponibles uniquement dans quelques laboratoires. Ainsi, on peut citer le densimètre à tube vibrant et à écoulement du Laboratoire National d'Oak Ridge (Tennessee, USA) utilisé dans les travaux de Xiao *et al.* (1996, 1999) et le densimètre à tube vibrant et à écoulement avec la détection optique construit par l'équipe de Hakin et décrit dans l'article de Hakin *et al.* (1998). Des calorimètres à écoulement permettant de travailler avec des solutions aqueuses jusqu'à la température critique de l'eau ont été construits dans les années 80 et 90 (Smith-Magowan et Wood, 1981). Le laboratoire L.T.S.P. a également développé ces dernières années, dans le cadre d'une collaboration internationale, deux instruments opérant dans une gamme étendue de température et pression (de 25 à 400°C et de

0.1 à 40 MPa) : le densimètre à tube vibrant Pt/Rh (Hynek *et al.*, 1997) et le calorimètre différentiel Cp (Hnedkovsky *et al.*, 2002).

Dans notre étude, les appareillages commerciaux à température proche de l'ambient ont été utilisés pour effectuer des mesures à 25°C, afin de comparer nos valeurs avec celles de la littérature et pour vérifier la bonne cohérence des résultats obtenus à haute température-haute pression (HT/HP). En effet, ces appareillages commerciaux sont plus facilement utilisables, plus précis et utilisent des quantités de solutions moindres (quelques mL contre 15 à 20 mL). Pour une description détaillée de leur fonctionnement, on peut se référer à l'article de Picker *et al.* (1971). Dans la suite de ce chapitre, nous nous attacherons à décrire uniquement les deux appareillages HT/HP du L.T.S.P. Les techniques de densimétrie et de calorimétrie à écoulement se ressemblent dans leur principe de fonctionnement. Chacun des deux appareils utilisés dans cette étude est présenté en détail ci-dessous, ainsi que les procédures de mesures et d'étalonnage.

I.5.2. Densimétrie à tube vibrant et à écoulement HT/HP

La densimétrie à tube vibrant et à écoulement s'est révélée être un outil efficace pour l'étude des propriétés volumiques des solutions dans une large gamme de température et de pression. Cette technique est parfaitement adaptée pour réaliser, avec précision, des mesures de différences de densité entre une solution et un solvant. Nous avons réalisé nos mesures à l'aide du densimètre à tube vibrant Pt/Rh (Hynek *et al.*, 1997) que nous présentons ci-dessous. Dans un premier temps, nous allons décrire le système d'écoulement et de maintien de la pression dans le système, puis les différents étages de régulations de la température et enfin, le cœur du densimètre avec le tube vibrant et son principe de fonctionnement.

I.5.2.1. Système d'écoulement et contrôle de la pression

Le schéma d'ensemble du circuit d'écoulement du fluide dans le densimètre est présenté sur la **Figure I-24**. De l'eau déionisée, filtrée (Seral Pure AP30) et dégazée sous vide est introduite dans l'appareil à l'aide d'une pompe haute pression, à un débit constant d'environ 0.5 cm³.min⁻¹. Les différentes pompes à eau utilisées dans ce travail sont des pompes isochratiques (HP Spectra Series P100, HPLC¹ 422 Master de Kontron Instruments, et Lachrom L-7110 de Merck Hitachi) et une pompe piston type pousse seringue (HPP 5001 du Laboratorní Pistoje de Prague d'une contenance de 400 mL). La pression est mesurée à l'entrée de l'appareil par un manomètre électronique (DPI 260 Druck) avec une précision de ± 0.15 %, et est maintenue constante à l'aide d'un déverseur de pression (Circle Seal controls BPR21U) connecté à la sortie du circuit d'écoulement (typiquement à ± 0,01 MPa). Ce dernier, appelé également *back pressure regulator*, est formé de deux parties séparées par une membrane. La partie supérieure consiste en un dôme rempli d'azote comprimé à la pression de l'expérience et la

¹ High Pressure Liquid Chromatography.

partie inférieure reçoit le liquide sortant de l'appareil. Le liquide ne peut sortir que si sa pression est supérieure à celle dans le dôme.

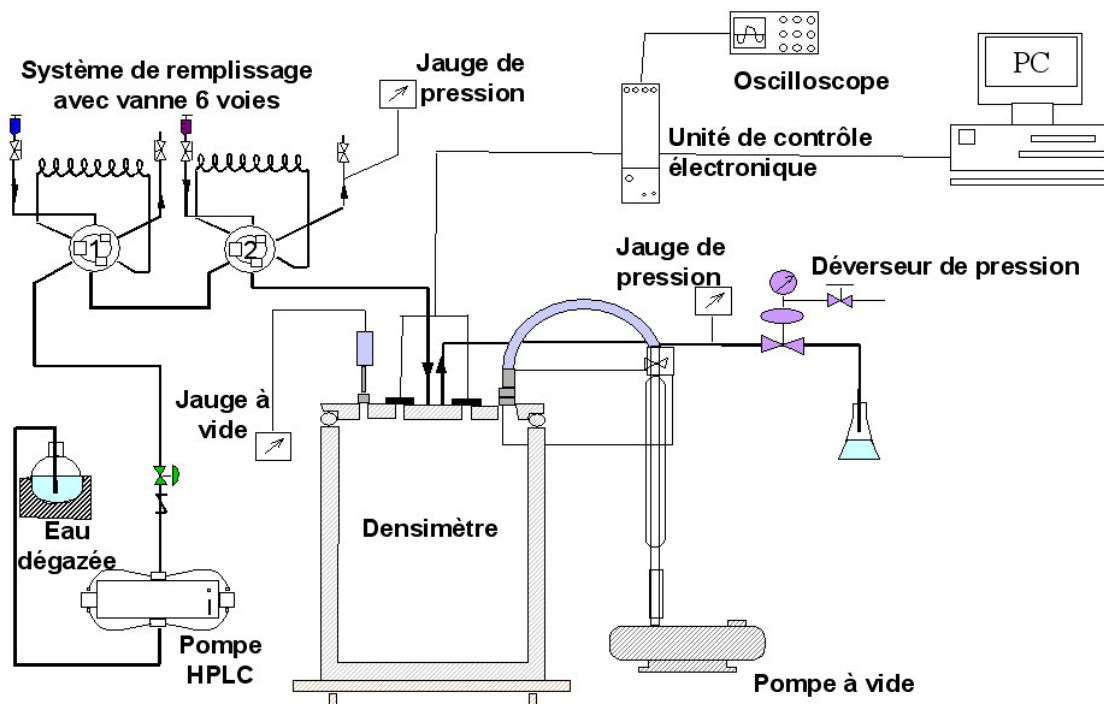


Figure I-24 : Schéma du système d'écoulement du densimètre HT/HP.

La limite supérieure de la pression de travail est de 40 MPa environ. Cette limite est déterminée par la nature et la taille des tubes utilisés : en platine rhodié à 20 %, 1.6 mm de diamètre extérieur avec une paroi épaisse de 0.2 mm pour la partie vibrante ; en platine rhodié à 20 %, 1.1 mm de diamètre extérieur avec une paroi épaisse de 0.8 mm pour les tubes de transport intérieur ; en inox, 1.6 mm de diamètre extérieur avec une paroi épaisse de 1.2 mm pour les tubes de transport extérieur.

Une vanne à six voies *Rheodyne* permet de modifier le parcours suivi par l'eau avant de pénétrer dans le densimètre : soit l'eau entre directement dans l'appareil (position *Load*), soit elle passe par une boucle de chargement et permet alors l'introduction de l'échantillon dans le système (position *Inject*). Les solutions étudiées sont placées, après avoir été dégazées, dans une boucle de chargement en acier inoxydable, d'une capacité de 12 à 15 mL, qui est remplie à l'aide d'une seringue en polyéthylène. On ferme les deux vannes de part et d'autre de la boucle de chargement. Quand on travaille aux pressions élevées, il est nécessaire de pressuriser la boucle contenant la solution-échantillon préalablement à son injection dans l'appareil, afin de ne pas perturber le tube vibrant. A cet effet, une seconde pompe auxiliaire ou un compresseur à liquide est connecté au tube de sortie de la boucle de chargement.

I.5.2.2. Contrôle et ajustement de la température

Contrôle de la température

Afin de maintenir la température stable, l'unité du tube vibrant est placée dans un environnement thermostaté. Le système de préchauffage doit être capable de chauffer le fluide entrant à la température souhaitée et doit réagir rapidement à tout changement de débit ou de capacité calorifique. Pour ce faire, le tube vibrant est inséré dans le bloc densimétrique en aluminium, qui est lui-même entouré par un système de manteaux (intérieur et extérieur) et de couvercles chauffants, afin d'éviter les gradients thermiques à travers le bloc de mesure dont la température doit être homogène à $\pm 0.05^\circ\text{C}$ (**Figure I-25**). Le densimètre est équipé de plusieurs circuits de régulation. Les contrôles de la température du bloc et du manteau extérieur sont indépendants et réalisés à l'aide de décades de résistance connectées à deux ponts de Wheatstone. En revanche, les températures du manteau intérieur, du couvercle extérieur et du préchauffeur sont ajustées proportionnellement à celle du bloc. Des thermomètres résistance en platine de $1000\ \Omega$ sont utilisés comme capteurs de température.

Nous allons décrire les différents composants thermorégulés constituant le densimètre en allant de l'extérieur vers l'intérieur.

✓ Enceinte sous vide : l'ensemble est placé dans une cuve densimétrique qui est maintenue à une pression inférieure à 25 Pa. Ce vide est nécessaire afin d'éviter au maximum la corrosion des parties mécaniques par l'oxygène de l'air et les pertes de chaleur du manteau extérieur. La cuve est en plus tapissée de laine de verre afin d'éviter que la chaleur interne ne se dissipe vers l'extérieur. Néanmoins, la température des parois de cette cuve est relativement élevée pendant les expériences : environ 80°C à haute température ($300\text{-}350^\circ\text{C}$).

✓ Manteau et couvercle extérieurs : le manteau extérieur fournit la plus grande partie de la chaleur à l'instrument. C'est un cylindre en aluminium équipé de rubans chauffants *thermocoax* placés dans des rainures à sa surface externe. Sa température doit être ajustée de façon à être légèrement inférieure à celle du manteau intérieur, et est contrôlée à l'aide des thermomètres en platine. La température est ajustée indépendamment à l'aide d'une décade. Le couvercle extérieur, lui, recouvre le manteau extérieur. C'est un disque d'aluminium avec des bandes chauffantes à sa surface. Il est suspendu à partir du couvercle de la cuve sous vide par deux tiges filetées.

✓ Manteau et couvercle intérieurs : image réduite du manteau extérieur, le manteau intérieur fournit une petite quantité d'énergie à l'appareil, à l'aide de rubans chauffants *thermocoax*. Sa température est ajustée à l'aide d'un potentiomètre, et est contrôlée à l'aide du pont de Wheatstone par rapport à la température du bloc. Le couvercle intérieur est vissé sur la partie supérieure du manteau intérieur.

✓ Échangeur à contre-courant : il est formé par la soudure à l'argent des deux tubes de transport entrant et sortant. L'énergie du fluide sortant est ainsi transférée au fluide entrant. Cet échangeur est au contact d'un couvercle chauffé par des résistances.

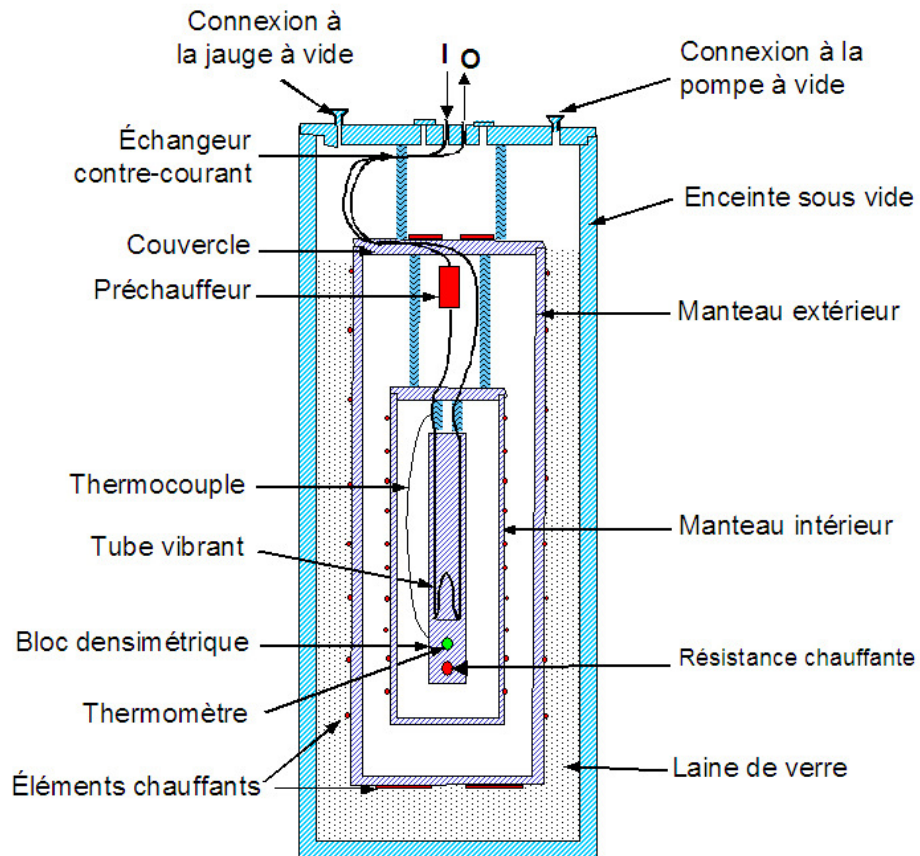


Figure I-25 : Schéma d'ensemble du densimètre HT/HP.

✓ Préchauffeur : c'est à proprement parlé la première unité de régulation, où le fluide entrant est préchauffé. La température du fluide sortant est mesurée par un thermocouple fer/constantan dont l'une des extrémités est soudée à l'argent sur le tube et l'autre extrémité se trouve dans le bloc (régulateur proportionnel).

✓ Bloc : en aluminium et de volume relativement important, il est suspendu par quatre tiges filetées à partir du couvercle intérieur. Il est chauffé par quatre cartouches chauffantes. Sa température est ajustée, avec précision, à l'aide d'une décade de résistances faisant partie de son pont de Wheatstone. Elle est mesurée à l'aide d'un thermomètre *Burns Engineering* (standard secondaire de $500\ \Omega$), avec une exactitude de 0.02°C à la température de 200°C , et de 0.1°C à la température de 400°C . Le thermomètre est logé dans le tiers inférieur du bloc. L'incertitude sur la mesure de la température augmente aux températures élevées, en raison de possibles gradients thermiques.

Ajustement de la température

Dans un premier temps, l'ajustement de la température se fait sans écoulement d'eau. Seul le manteau extérieur est régulé. L'ensemble manteau intérieur – préchauffeur - couvercle et bloc est en régime flottant, c'est-à-dire à l'équilibre thermique avec le manteau extérieur. Pour ajuster à la température de l'expérience, la décade du manteau extérieur est réglée telle que sa température soit

inférieure de 1 à 2°C par rapport à la température finale souhaitée. La décade du bloc est ensuite réglée sur une valeur qui maintient la température désirée. Les températures du manteau intérieur, du couvercle et du préchauffeur sont ajustées proportionnellement à celle du bloc par des potentiomètres connectés à leurs ponts de Wheatstone respectifs.

Dans un deuxième temps, l'eau est mise en circulation. Les températures du couvercle et du préchauffeur sont ajustées de telle façon que la déviation de régulation du bloc reste constante. L'ajustement fin des régulations permet d'éliminer l'erreur causée par des gradients thermiques.

I.5.2.3. Le tube vibrant

Principe théorique

Le principe, proposé par Kratky *et al.* (1969) et développé par Picker *et al.* (1969, 1974), est de déterminer la densité d'un fluide contenu dans un tube, en mesurant la période propre de vibration de ce tube maintenu en oscillation. La fréquence de résonance ω d'un oscillateur (en Hertz) est exprimée en fonction de sa masse g_m et de la constante de force K_f tel que :

$$\omega^2 = \frac{K_f}{g_m} \quad (\text{I-5-1})$$

Soit g la masse du tube rempli par la solution-échantillon et g_w la masse du tube rempli par le fluide de référence (l'eau dans notre cas), on peut écrire que :

$$g - g_w = K_f \left(\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{\omega_w^2} \right) \quad (\text{I-5-2})$$

Soit V_i le volume intérieur du tube vibrant alors :

$$\frac{g - g_w}{V_i} = \frac{K_f}{4\pi^2 V_i} (\tau^2 - \tau_w^2) \quad (\text{I-5-3})$$

La période de vibration τ est la fonction inverse de la fréquence ω :

$$\tau = \frac{2\pi}{\omega} \quad (\text{I-5-4})$$

La différence entre la densité de l'échantillon ρ et la densité de l'eau ρ_w est obtenue en comparant les périodes de vibration du tube rempli alternativement par les deux fluides :

$$\Delta\rho = \rho - \rho_w = K (\tau^2 - \tau_w^2) \quad (\text{I-5-5})$$

avec la constante $K = K_f / 4\pi^2 V_i$ déterminée par l'étalonnage. La valeur de K dépend de la température et de la pression et est déterminée pour chaque condition de travail par une mesure utilisant deux fluides de densités connues.

Partie mécanique

Le tube vibrant est réalisé en platine rhodié à 20 % (**Figure I-26**). En forme de *U* inversé, ses diamètres extérieur et intérieur sont respectivement de 1.6 mm et de 1.2 mm, pour une hauteur de 72 mm et un empattement de 12 mm. Le tube vibrant est soudé par ses extrémités dans deux canaux d'une pièce en laiton, elle-même fixée dans la cavité basse du bloc principal. Le tube est placé dans les entrefers de deux aimants permanents en forme de fer à cheval, fixés dans le bloc, créant un champ magnétique, auxquels s'ajoute une extension magnétique permettant la concentration du champ.

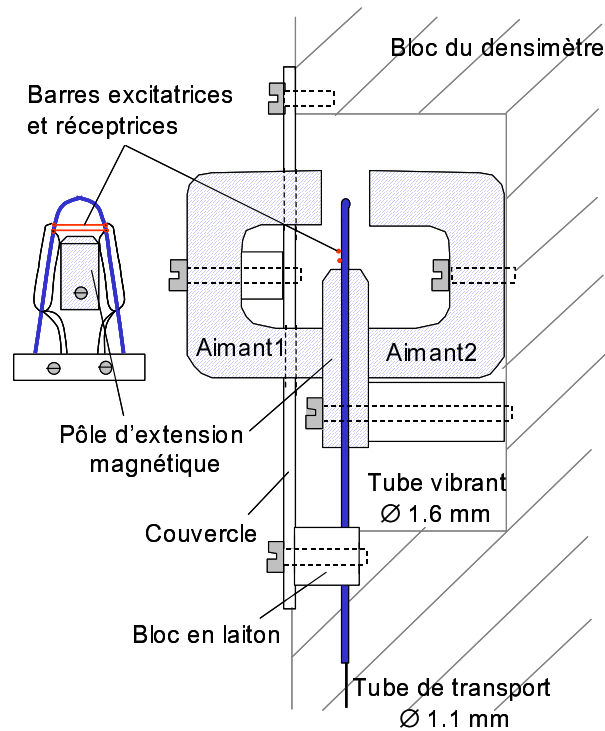


Figure I-26 : Détail de l'unité du tube vibrant.

Le tube est connecté au système électronique d'excitation et de réception des oscillations par deux barres de tungstène. Collées avec de la céramique résistante aux hautes températures sur la partie supérieure du tube, les deux barres dites *excitatrice* et *réceptrice* sont connectées au circuit électrique par des fils de platine de 0.1 mm de diamètre, qui descendent le long du tube et commandent la vibration du tube. Après avoir traversé le bloc en laiton sur lequel est fixée la partie vibrante, le diamètre du tube se réduit à 1.1 mm. Les deux branches de ce tube plus fin servent pour l'entrée et la sortie des fluides dans le tube vibrant.

Partie électronique

Un courant alternatif exciteur désigné par *drive* est appliqué dans la barre excitatrice soumise à un champ magnétique. Il est produit par un oscillateur régulé par la tension (V.C.O.²), à travers un étage de puissance. Le tube commence à vibrer, ce qui est détecté par la barre réceptrice. Le signal électrique induit dans la barre réceptrice (désigné par *pick-up*) est introduit et amplifié dans le comparateur de phase, où il est comparé au signal exciteur (*drive*). La fréquence du V.C.O. est régulée automatiquement par le signal de sortie du comparateur de phase ou ajustée manuellement par un potentiomètre quand la vibration débute. C'est le principe de la *boucle à verrouillage de phase*³ (Wood *et al.*, 1989) qui permet au tube de vibrer à sa fréquence de résonance (environ 133 Hz correspondant à une période d'oscillations d'environ 7.5 ms). La période de vibration du tube est déterminée sur un intervalle de temps correspondant à un nombre sélectionné d'oscillations (2000 dans notre cas, soit une indication toutes les 15 secondes environ). Sa reproductibilité pendant le temps d'une expérience est de l'ordre de 10^{-4} %. Cet intervalle de temps est mesuré et stocké au moyen d'un compteur programmable. L'amplitude du signal induit, fonction de l'amplitude de vibration, tend à diminuer avec l'augmentation de température si l'intensité du courant exciteur reste constante. Ceci résulte d'une combinaison de plusieurs facteurs jouant un rôle à haute température tels que la diminution de l'intensité du champ magnétique, le changement des propriétés mécaniques du tube et l'augmentation de la résistance électrique du circuit exciteur. La valeur de l'amplitude de vibration diminue de moitié entre 25 et 300°C.

I.5.2.4. Acquisition des données expérimentales

Le logiciel *HP VEE*⁴ est un langage de programmation graphique. Interfacé au densimètre, il permet la visualisation en temps réel des déviations de régulation et des valeurs moyennes de la période de vibration. Il peut enregistrer les fichiers de mesures. Dans le cas de la régulation proportionnelle, la déviation de régulation reflète la différence entre la température souhaitée (la consigne) et la température du système. Une déviation de régulation positive indique que l'élément chauffant régule, et inversement.

L'écran d'ordinateur se divise en deux fenêtres (**Figure I-27**). La fenêtre supérieure indique les déviations de régulation du bloc, des manteaux extérieur et intérieur, du couvercle et du préchauffeur. La fenêtre du bas apporte des informations sur le tube vibrant : la courbe rouge indique la période de vibration du tube (en millisecondes) et la courbe jaune est la fonction dérivée de cette même période.

² Voltage Controlled Oscillator.

³ Phase lock-loop.

⁴ Hewlett-Packard Visual Engineering Environment.

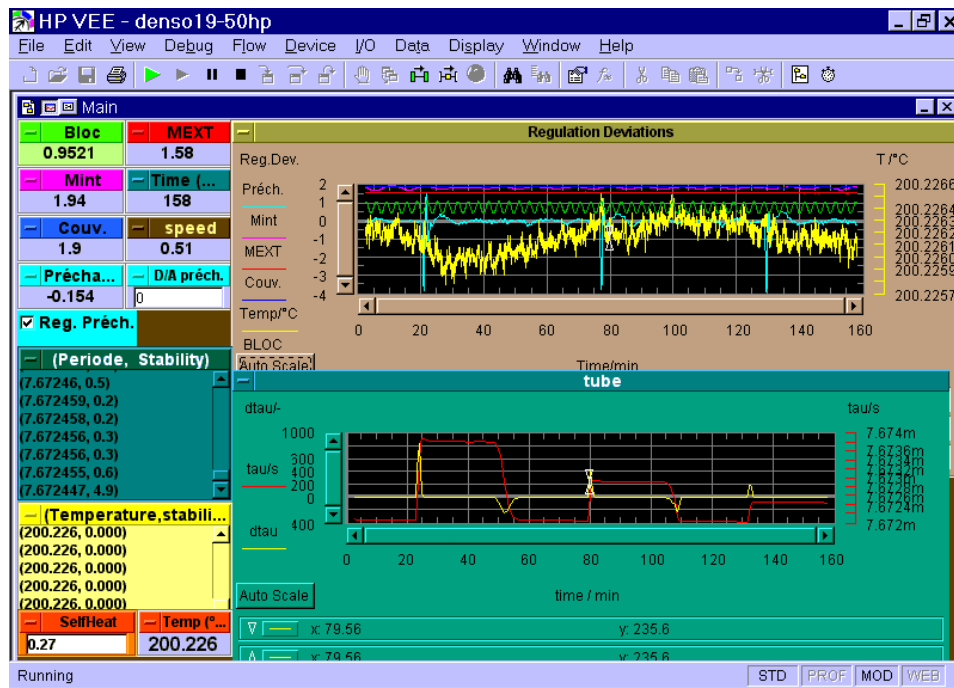


Figure I-27: Visualisation de l'écran de contrôle du densimètre HT/Hp.

I.5.2.5. Procédure de mesure et étalonnage du densimètre HT/Hp

Principe de mesure

On utilise un seul circuit d'écoulement relié à une boucle externe par l'intermédiaire d'une vanne six voies. Lorsque la période de vibration devient stable, on enregistre pendant 10 à 20 minutes une ligne de base (*baseline*) qui correspond à la période de vibration du tube rempli d'eau (τ_{w1}). La vanne à six voies *Rheodyne* est alors en position *Load*, où le courant d'eau évite la boucle de chargement. Après dégazage, la solution à étudier est introduite dans la boucle de chargement, puis pénètre dans le densimètre en basculant la vanne *Rheodyne* en position *Inject*. L'eau arrive alors dans la boucle de chargement et pousse la solution hors de la boucle, vers la partie vibrante du tube. Après une période transitoire d'environ 4-5 minutes correspondant au changement de fluides (passage eau-solution), le signal redevient stable. Un plateau est enregistré pendant 15 à 20 minutes correspondant aux valeurs de la période de vibration du tube renfermant la solution (τ). Lorsque la densité de la solution est supérieure à celle de l'eau, la période de vibration (représentée par un plateau) est au-dessus de la ligne de base et inversement. Pour clore l'expérience, la vanne à six voies est à nouveau basculée en position *Load* afin de déconnecter la boucle de chargement du circuit. Il y a une nouvelle période de transition qui sera suivie de la deuxième ligne de base de l'eau (τ_{w2}). Afin de valider la mesure, la différence entre les deux lignes de base, avant (τ_{w1}) et après (τ_{w2}) le plateau, doit être minimale : environ 5.10^{-5} ms (Figure I-28). Il est important de maintenir la pression constante lors de la

connexion de la boucle de chargement sur le circuit d'écoulement, afin d'éviter les perturbations de la période de vibration (particulièrement aux conditions où la compressibilité de l'eau est élevée). Pour cette raison, une pré-pressurisation de la boucle est utile aux températures élevées.

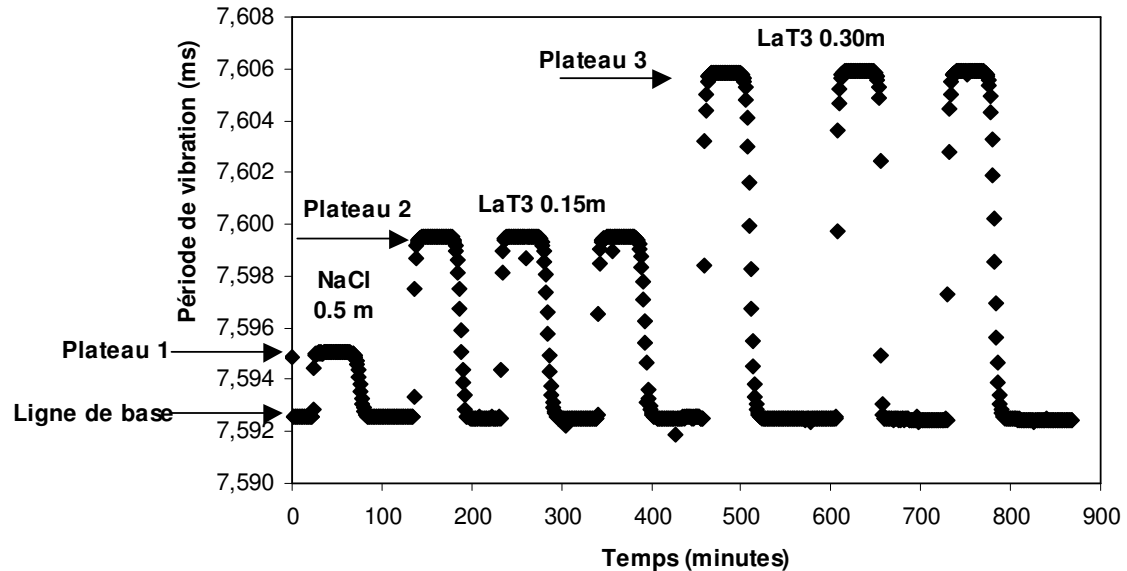


Figure I-28: Représentation schématique d'une série de mesures de période de vibration pour des solutions de NaCl (0.5 mol.kg^{-1}) et de triflate de lanthane (notée LaT3).

Constante d'étalonnage K

L'étalonnage est réalisé systématiquement à chaque changement de température et de pression. La constante K d'étalonnage est déterminée en mesurant la différence de densité entre deux fluides de densité connue, dont l'un est généralement l'eau, sa densité étant déterminée dans ce travail par l'équation d'état de Hill (1990). Le second fluide, lui, est choisi selon les conditions expérimentales :

□ Pour des températures comprises entre 25 et 100°C, on utilise une solution de chlorure de sodium NaCl de molalité 3 mol.kg⁻¹. Les valeurs de sa densité sont très bien connues, notamment par les données recommandées par Archer (1992), avec une précision de 0.01 % aux températures inférieures à 100°C. La différence de densité entre l'eau et la solution à 3 mol.kg⁻¹ NaCl est importante (environ 10 %) et permet donc une détermination de la constante K avec une bonne précision.

□ Pour des températures comprises entre 100 et 300°C, on utilise le plus souvent l'azote, la densité de NaCl étant moins bien connue à ces températures élevées. La densité de l'azote est calculée avec l'équation d'état de Perry et Chilton (1973).

Le calcul de la constante d'étalonnage K se fait à l'aide de la relation suivante :

$$K = \frac{\rho - \rho_w}{\tau^2 - \tau_w^2} \quad (\text{I-5-9})$$

avec ρ et ρ_w les densités respectives de la solution-échantillon et de l'eau ; τ et τ_w les périodes de vibration respectives de la solution-échantillon et l'eau.

Des mesures densimétriques à l'aide de solutions diluées de $NaCl$ (1 ou 0.5 mol.kg⁻¹) sont réalisées afin de tester la valeur de K précédemment déterminée, et donc de vérifier le bon fonctionnement du densimètre.

Le **Tableau I-7** montre les valeurs de la constante d'étalonnage K que nous avons déterminées pour nos conditions expérimentales. La constante K diminue linéairement d'environ 0.1 kg.m⁻³.ms⁻² par degré, quand la température augmente. D'autre part, on remarque que pour une même température, la constante K diminue légèrement lorsque la pression augmente. Cependant, l'évolution de la constante d'étalonnage en fonction de la pression est moindre par rapport à celle en fonction de la température.

Tableau I-7 : Évolution des valeurs de la constante d'étalonnage K pour nos conditions expérimentales.

| T (°C) | p (MPa) | nombre de mesures | K ($NaCl/H_2O$ ou N_2/H_2O) (kg.m ⁻³ .ms ⁻²) | déviati on moyenne relative |
|-------------|--------------|----------------------|--|--------------------------------|
| 25,03 | 0,1 | 5 | 518,3 | 0,1% |
| 49,98 | 2,1 | 1 | 513,9 | 0,0% |
| 49,98 | 0,2 | 5 | 513,8 | 0,3% |
| 100,02 | 1,1 | 3 | 508,3 | 0,0% |
| 100,01 | 1,1 | 3 | 508,4 | 0,0% |
| 200,22 | 2,2 | 5 | 495,3 | 0,4% |
| 250,12 | 5,1 | 3 | 495,5 | 1,4% |
| 250,01 | 9,2 | 3 | 493,1 | 0,1% |
| 299,98 | 10,7 | 5 | 491,5 | 0,2% |
| 24,93 | 30,7 | 10 | 516,4 | 0,3% |
| 50,00 | 27,4 | 5 | 512,0 | 0,3% |
| 99,99 | 30,5 | 11 | 507,7 | 0,4% |
| 100,01 | 27,2 | 5 | 509,0 | 0,3% |
| 100,13 | 27,0 | 5 | 508,7 | 0,2% |
| 200,35 | 27,2 | 2 | 499,7 | 0,8% |
| 249,79 | 27,4 | 2 | 486,8 | 0,2% |
| 300,63 | 27,9 | 2 | 487,3 | 0,3% |

I.5.3. Calorimétrie à écoulement HT/Hp

La calorimétrie à écoulement est devenue en quelques années une méthode de choix pour mesurer des effets thermiques au cours des processus de mélange ou pour déterminer la capacité calorifique de fluides ou de mélange de fluides. Nous avons déterminé les capacités calorifiques de nos solutions en utilisant le calorimètre différentiel Cp HT/Hp (Hnedkovsky *et al.*, 2002). Suivant le schéma de présentation du densimètre, nous décrirons le système d'écoulement et de maintien de la pression dans le système, puis les différents étages de régulations de la température et enfin, le cœur du calorimètre, l'unité calorimétrique proprement dite. Les deux appareils étant très similaires, nous insisterons surtout sur les différences, le lecteur se référant aussi à la description du densimètre.

I.5.3.1. Système d'écoulement

Le schéma d'ensemble du circuit d'écoulement du fluide dans le calorimètre est présenté sur la **Figure I-29**. Le système d'écoulement est similaire à celui du densimètre. Seules des pompes isocratiques ont été utilisées avec un débit plus important : typiquement $1.8 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ contre $0.5 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ pour le densimètre. La pression est mesurée à l'entrée de l'appareil par un manomètre de type *Heise* avec une précision de 0.1 MPa, et est maintenue constante par un déverseur de pression (*Circle Seal controls BPR21U*) connecté à la sortie du circuit d'écoulement. Enfin, la boucle de chargement est thermostatée et placée entre les deux branches du calorimètre différentiel.

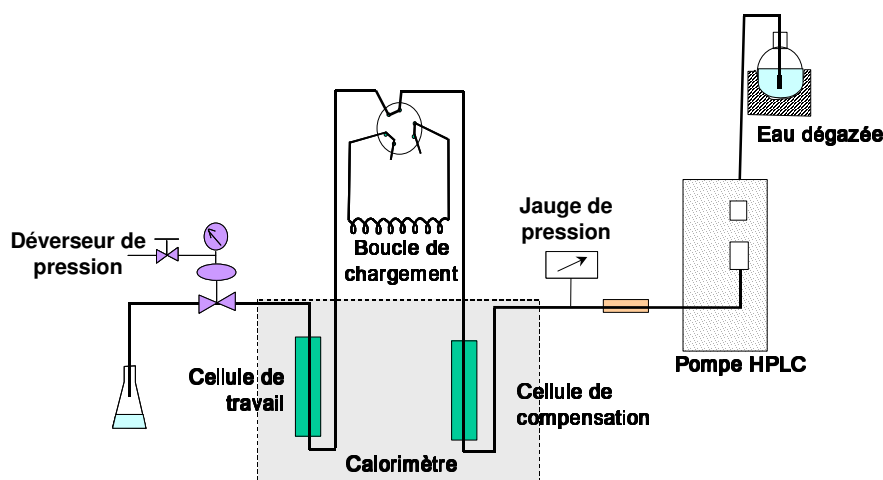


Figure I-29 : Schéma du système d'écoulement du calorimètre HT/HP.

I.5.3.2. Contrôle et ajustement de la température

Contrôle de la température

Comme pour le tube vibrant, la cellule calorimétrique doit être placée dans un environnement thermostaté (**Figure I-30**). La température du calorimètre doit être cependant plus stable que pour le densimètre en raison des effets thermiques mesurés. Le calorimètre HT/HP possède donc des étages de régulation thermique supplémentaires. En allant de l'extérieur vers l'intérieur du calorimètre, la température est contrôlée par les unités de régulation suivantes : échangeur contre-courant, manteau et couvercle extérieurs, manteau et couvercle intérieurs, égaliseur et bloc, que nous décrivons par la suite. Comme pour le densimètre, la régulation de la température est basée sur le principe du pont de Wheatstone. Les contrôles de la température du bloc et du manteau intérieur sont indépendants et réalisés à l'aide de décades de résistance connectées dans des ponts de Wheatstone. En revanche, les températures du manteau extérieur, des couvercles intérieur et extérieur, de l'échangeur contre-courant et du préchauffeur sont ajustées proportionnellement à celle du manteau intérieur. Des

thermomètres résistance en platine de $1000\ \Omega$ (R.T.D. *Omega*) sont utilisés comme capteurs de température.

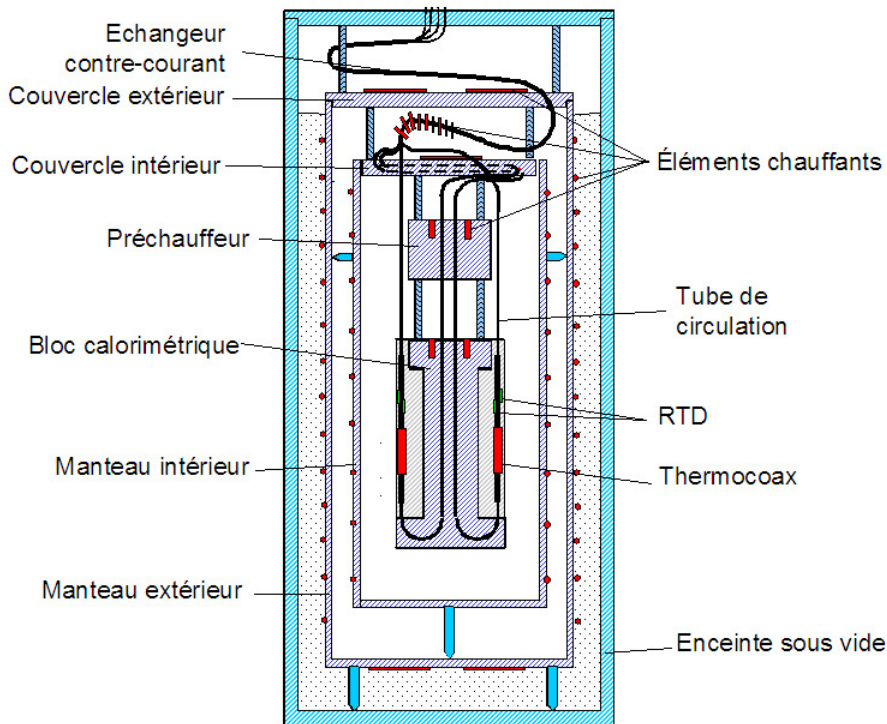


Figure I-30 : Schéma d'ensemble du calorimètre *HT/HP*.

✓ Enceinte sous vide : le vide est plus poussé qu'à l'intérieur du densimètre, avec une pression inférieure à 5-10 Pa. Cette faible pression est nécessaire pour minimiser les pertes de chaleurs vers l'extérieur.

✓ Manteau et couvercle extérieurs : le manteau extérieur fournit la plus grande partie de la chaleur à l'instrument. Sa température est ajustée proportionnellement à celle du manteau intérieur, à l'aide d'un potentiomètre et elle doit toujours être inférieure à celle du manteau intérieur. Le couvercle extérieur, qui consiste en un disque d'aluminium avec des bandes chauffantes à sa surface, recouvre le manteau extérieur.

✓ Manteau et couvercle intérieurs : le manteau intérieur fournit de petites quantités d'énergie. Sa température est ajustée de façon absolue à l'aide d'une décade connectée dans un pont de Wheatstone avec des résistances R.T.D. Le couvercle intérieur, lui, fournit la chaleur manquante au fluide. Sa température doit être la plus proche possible de celle du bloc et est réglée proportionnellement à celle du bloc.

✓ Préchauffeur et échangeur contre-courant : identique à celui du densimètre.

✓ Égaliseur : cet étage de puissance est présent uniquement dans le calorimètre. C'est un petit bloc d'aluminium avec deux rainures étroites, dans lesquelles se trouvent les tubes d'entrée. Il sert à

absorber les perturbations possibles de la température des sources situées en amont, ceci avant que le liquide ne pénètre dans le bloc. Il est contrôlé de la même façon que le manteau intérieur.

✓ **Bloc** : il est plus grand que celui du densimètre et peut s'ouvrir. Sa température est mesurée à l'aide d'un thermomètre *Burns Engineering* (standard secondaire de 500 Ω) qui est plus grand que celui utilisé pour le densimètre.

Ajustement de la température

Dans un premier temps, l'ajustement de la température se fait sans écoulement d'eau. Les décades du bloc et du manteau intérieur sont réglées directement à la température souhaitée, avec toujours la valeur de la decade du manteau intérieure inférieure à celle du bloc. En effet, leurs températures sont ajustées indépendamment par des résistances reliées à des ponts de Wheatstone.

Dans un deuxième temps, l'eau est mise en circulation. La température des autres éléments chauffants est alors ajustée. Tous les éléments chauffants, mis à part le bloc qui a une régulation P.I.D.⁵, sont réglés proportionnellement au manteau intérieur.

I.5.3.3. L'unité calorimétrique

Description

Le cœur du calorimètre est formé par deux cellules calorimétriques placées à l'intérieur du bloc (**Figure I-31**). Elles consistent en un tube capillaire étroit fabriqué en alliage de platine et d'iridium (Pt/Ir 90/10), d'excellente résistance à la corrosion. Les chauffages des cellules sont en *thermocoax* (Ni-Cr). Deux thermomètres résistance R.T.D., collés au tube par de la céramique, sont situés en aval de chaque cellule. Les quatre thermomètres résistance sont connectés en série, afin de pouvoir mesurer la résistance de chacun, dans un pont de Wheatstone dans lequel l'influence de la résistance des fils de connexions est éliminée (**Figure I-32**).

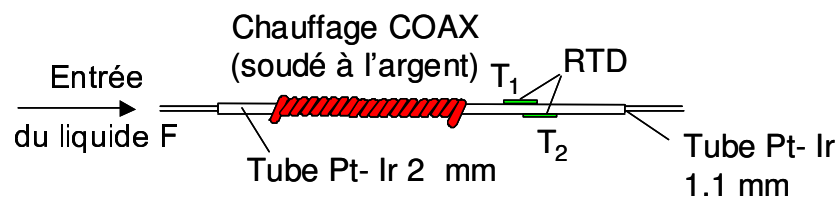


Figure I-31 : Détail d'une cellule calorimétrique.

⁵ Proportionnelle – Intégrale – Dérivée.

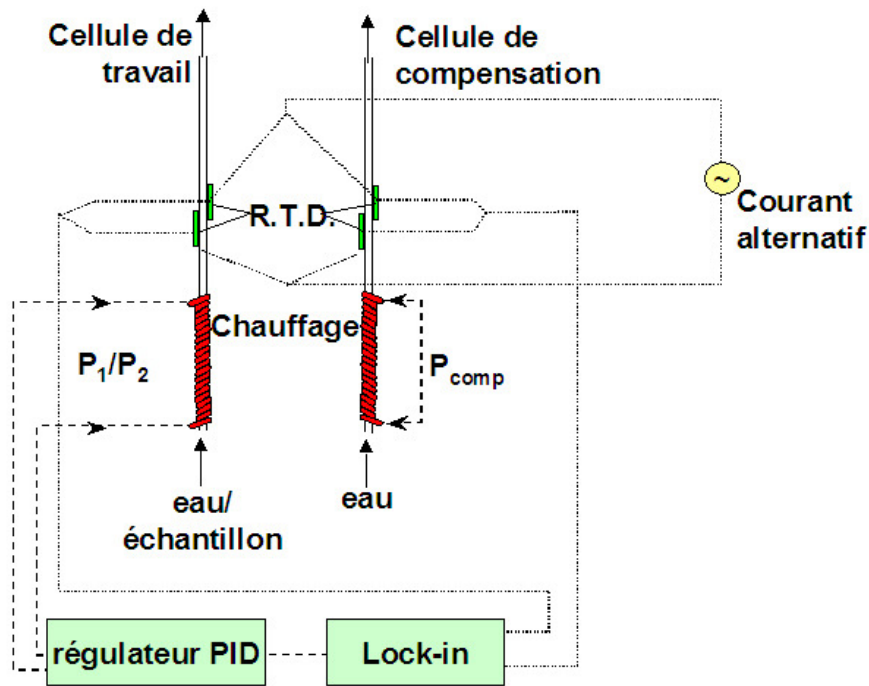


Figure I-32 : Schéma de principe du calorimètre HT/Hp.

Principe

L'équation calorimétrique de base est la suivante :

$$\Delta T = \frac{P - L}{C} = \frac{\eta P}{F \rho c_p} \quad (\text{I-5-6})$$

avec ΔT la différence de température entre les R.T.D. et le bloc (T_{bloc}), P la puissance fournie, L les pertes de chaleur vers l'extérieur, C la capacité calorifique molaire, η l'efficacité, F le débit volumique, ρ la densité du fluide et c_p la capacité calorifique spécifique (ou massique) du fluide à pression constante.

Le calorimètre fonctionne à débit constant ($1.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) et à régime isobarique. Les mesures sont faites pour un couple (température, pression) donné, pour les échantillons de différentes concentrations. Deux cellules calorimétriques sont connectées en série afin de minimiser l'effet de l'instabilité de l'écoulement sur le signal calorimétrique (**Figure I-32**). La *cellule de travail* est celle où ont lieu les mesures et la *cellule de compensation* est seulement réservée à compenser les fluctuations de l'écoulement. Dans un premier temps, l'eau circule dans les deux cellules. On fournit une puissance de chauffage P_1 telle que $\Delta T = 2^\circ\text{C}$ environ. Cette valeur a été fixée empiriquement : en dessous de 2°C , la sensibilité de l'appareil est affectée et au-delà de 4°C , les pertes de chaleur deviennent trop importantes. La température de mesure ($T_{\text{exp.}}$) est donnée par la relation suivante :

$$T_{\text{exp.}} = T_{\text{bloc}} + \Delta T / 2 \quad (\text{I-5-7})$$

Les deux cellules sont à l'équilibre thermique (pont de Wheatstone et amplificateur de type *Lock-in* à l'équilibre). Puis circule dans la cellule de *travail* la solution-échantillon qui a une capacité calorifique différente de celle de l'eau ($c_p \neq c_{p,w}$), alors que la cellule de *compensation* est toujours traversée par l'eau. Le pont de Wheatstone est déséquilibré. Afin de rétablir l'équilibre thermique, on doit changer la puissance P dans la cellule de *travail*. On rééquilibre et on détermine P . Cette différence de puissance entre la solution-échantillon et l'eau ($P - P_w$) est reliée au rapport de capacité calorifique $c_p / c_{p,w}$ qui est donné par l'équation suivante :

$$\frac{c_p}{c_{p,w}} = \left(\frac{\rho_w}{\rho} \right) \frac{\eta P}{\eta_w P_w} = \left(\frac{\rho_w}{\rho} \right)_{sl} \left(1 + f \frac{P - P_w}{P_w} \right) \quad (\text{I-5-8})$$

avec f un facteur de correction reflétant l'asymétrie des pertes de chaleur pour l'échantillon et pour l'eau (description détaillée donnée dans Hnedkovsky *et al.*, 2002) ; (ρ_w / ρ) le rapport des densités de l'eau ρ_w et de la solution ρ à la température et pression de l'expérience et enfin $(\rho_w / \rho)_{sl}$ le rapport des densités de l'eau et de la solution à la température et pression de la boucle de chargement (*sl*), cette dernière étant dans un bain thermorégulé à 25°C et pression atmosphérique.

On peut démontrer que les rapports (ρ_w / ρ) correspondant à la température de l'expérience et $(\rho_w / \rho)_{sl}$ correspondant à la température de la boucle de chargement (25°C) sont identiques. Il n'est donc pas nécessaire de connaître la densité de la solution à la température et à la pression de l'expérience, il suffit seulement d'avoir les données à 25°C en fonction de la pression.

I.5.3.4. Acquisition des données expérimentales

Comme pour le densimètre, le logiciel *HP VEE*, interfacé au calorimètre, permet la visualisation en temps réel des déviations de régulation des différents éléments thermorégulés et le contrôle des températures du bloc (en brun) et du couvercle extérieur (en rose notée *Cext*) (**Figure I-33**). Cet écran est également utilisé lors de la vérification de l'efficacité des thermomètres résistance (décrit ultérieurement), car l'opérateur peut appliquer une puissance de chauffage dans les cellules de *travail* (notée *LEFT*) et de *compensation* (notée *RIGHT*).

Un autre programme permet, lui, la visualisation des valeurs moyennes des puissances et peut enregistrer les fichiers de mesures (**Figure I-34**). La ligne blanche correspond au pont de Wheatstone dont la valeur oscille autour de zéro, la ligne bleue étant la valeur moyenne. Les lignes rouge et violette correspondent respectivement à la valeur de la puissance réelle et à la valeur de la puissance corrigée dans la cellule de *travail*. La **Figure I-34** montre une ligne de base correspondant au passage de l'eau (P_w), puis typiquement une déviation vers le bas telle que $P_w > P$, avec un plateau correspondant à la solution étudiée et enfin un retour sur la ligne de base avec l'eau. Une déviation vers le bas indique un effet exothermique et inversement.

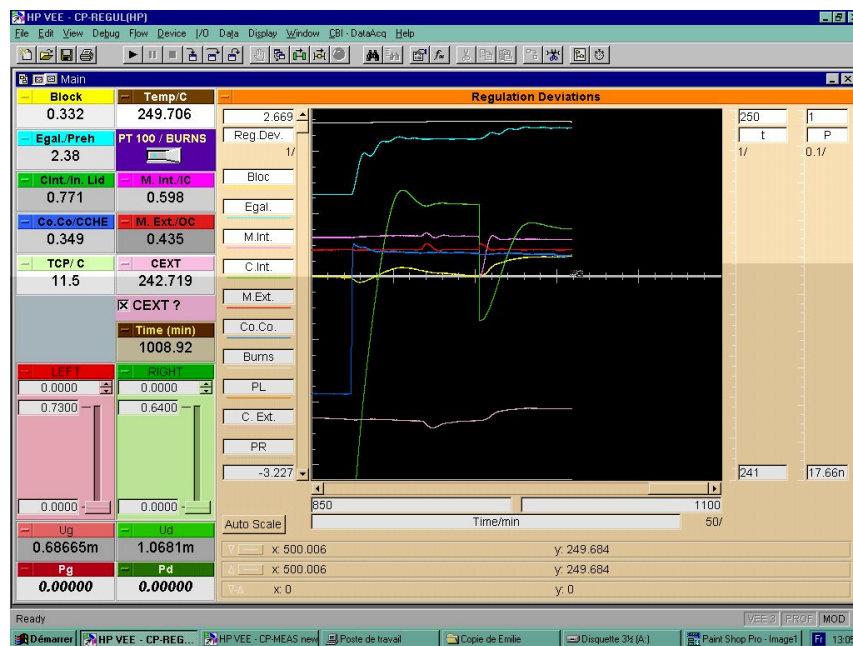


Figure I-33 : Visualisation de l'écran de contrôle de la température et des déviations de régulation pour le calorimètre HT/HP.

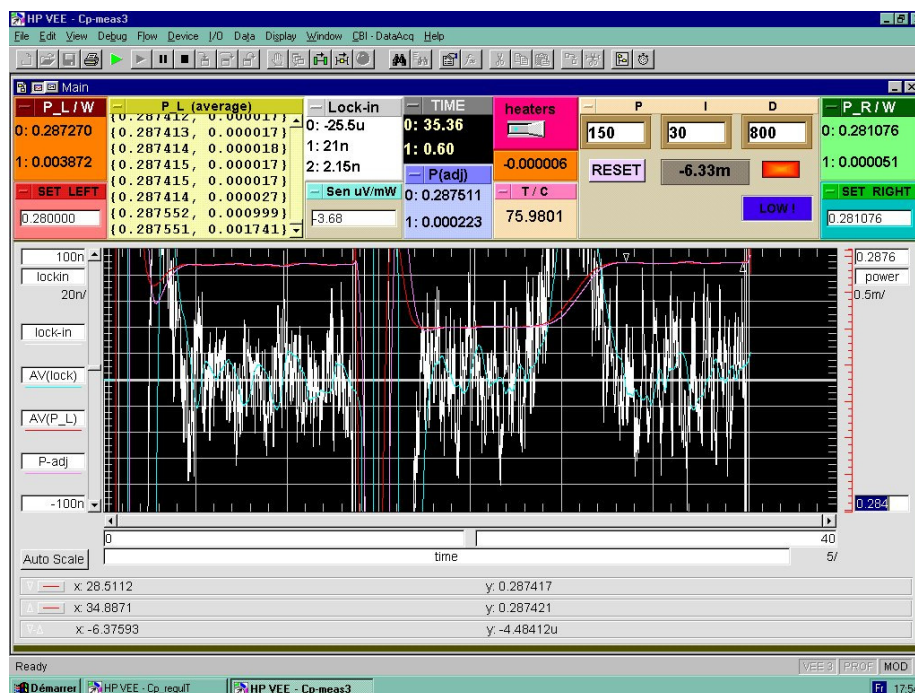


Figure I-34 : Visualisation de l'écran de mesure des puissances du calorimètre HT/HP.

I.5.3.5. Procédure de mesure et « étalonnage » du calorimètre HT/Hp

Principe de mesure

Une puissance de chauffage est appliquée dans chaque cellule, telle que l'élévation de température soit de 2°C par rapport à la température du calorimètre. La boucle de chargement est remplie par environ 18 mL de solution-échantillon, puis mise sous pression dans le cas de mesures aux pressions élevées (vanne à six voies en position *Load*). Pendant ce temps, la ligne de base de l'eau correspondant à la puissance P_w est enregistrée. Le pont de Wheatstone est à l'équilibre : la valeur de l'amplificateur de type *lock-in* oscille autour de zéro (**Figure I-35**). Ensuite, la vanne à six voies est basculée en position *Inject* : la solution entre dans la cellule de travail. La puissance est ajustée pour que le pont de Wheatstone se retrouve de nouveau à l'équilibre ; cet ajustement se fait manuellement ou en utilisant un régulateur P.I.D. Ensuite, le plateau correspondant à la puissance P est enregistré. Enfin, la vanne à six voies est à nouveau basculée en position *Load* pour enregistrer de nouveau la ligne de base de l'eau (ceci est réalisé sans oublier de réajuster la puissance dans la cellule de travail afin de rééquilibrer le pont).

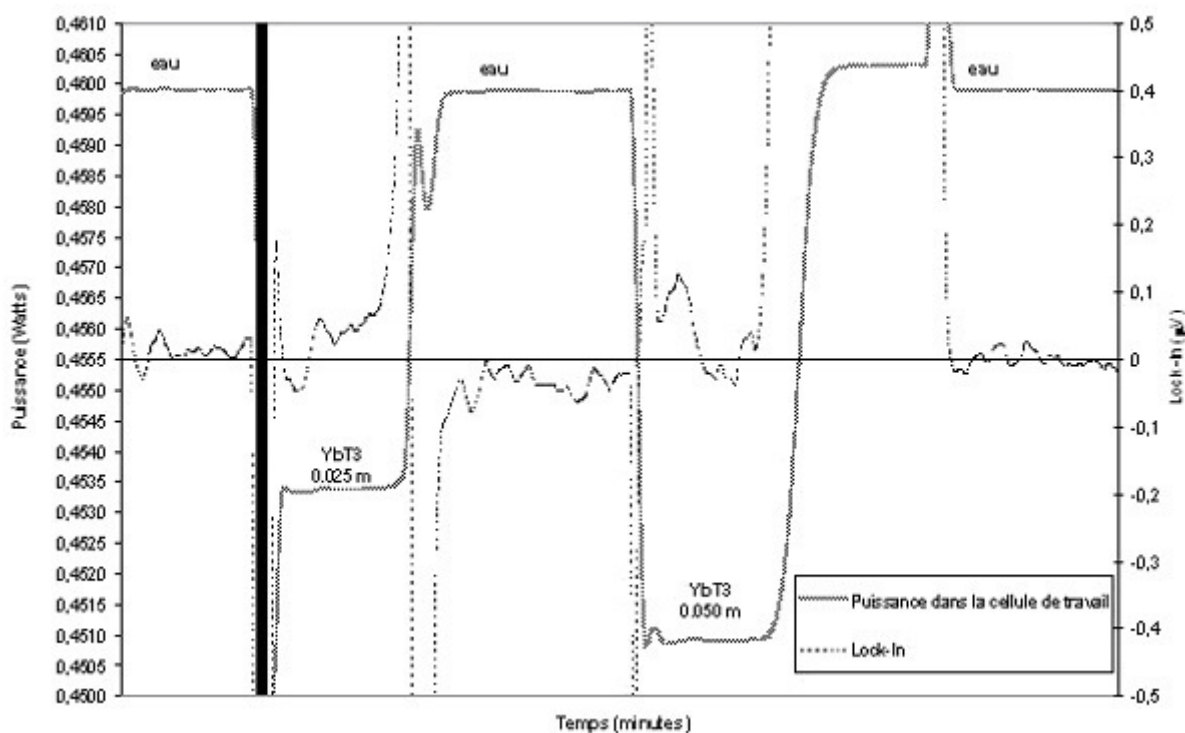


Figure I-35 : Représentation schématique de mesures de puissance dans le cas d'une solution de triflate d'ytterbium (notée YbT3).

« Étalonnage » du calorimètre

Contrairement au densimètre pour lequel il est nécessaire d'effectuer un étalonnage à l'aide de fluide de densité parfaitement connue afin de pouvoir réaliser des mesures (**paragraphe I.5.2.5.**), le calorimètre ne nécessite pas d'étalonnage à proprement parler. Cependant, à chaque changement de température et de pression, on détermine la puissance pour laquelle $\Delta T = 2$, puis, on vérifie l'efficacité des thermomètres R.T.D. et enfin, on détermine le facteur de correction f .

❖ Détermination de P pour $\Delta T = 2$ et efficacité des thermomètres

Pour chacun des quatre thermomètres R.T.D., on mesure la variation de température correspondant à une variation de puissance, afin de déterminer la puissance nécessaire à fournir pour maintenir un écart de température égal à 2°C entre les deux R.T.D. de chaque cellule et le bloc. Dans le **Tableau I-8** sont répertoriées les valeurs de puissance de chaque thermomètre R.T.D., ainsi que la variation de température correspondante, à 250°C et 10 MPa. La puissance nécessaire à fournir à chaque R.T.D. pour avoir $\Delta T = 2^\circ\text{C}$ est donc donnée par la relation linéaire exprimant la température en fonction de la puissance.

Tableau I-8 : « Étalonnage » des quatre thermomètres R.T.D., à 250°C et 10 MPa. Les quatre thermomètres R.T.D. sont désignés par les abréviations suivantes : GH pour gauche haut, GB pour gauche bas, DH pour droit haut et DB pour droit bas. ΔH désigne la variation d'enthalpie en J.mol^{-1} et η l'efficacité des thermomètres en %.

| Thermomètres | Puissance (Watts) | ΔT ($^\circ\text{C}$) | ΔH (J.mol^{-1}) | η (%) |
|--------------|-------------------|---------------------------------|------------------------------------|------------|
| GB | 0,2000 | 0,968 | 0,138 | 69,2% |
| | 0,4000 | 1,934 | 0,277 | 69,1% |
| GH | 0,2000 | 1,027 | 0,147 | 73,4% |
| | 0,4000 | 2,053 | 0,294 | 73,4% |
| DB | 0,2000 | 0,868 | 0,124 | 62,1% |
| | 0,4000 | 1,737 | 0,248 | 62,1% |
| DH | 0,2000 | 1,102 | 0,158 | 78,8% |
| | 0,4000 | 2,199 | 0,314 | 78,6% |

Les mesures de variation de température en fonction de la puissance permettent de connaître l'efficacité de chacun des quatre thermomètres. L'efficacité (notée η) renseigne sur la qualité du contact thermomètre - tube. Elle permet de vérifier si tous les thermomètres fonctionnent. Aussi, il n'est pas nécessaire d'avoir une efficacité identique pour chaque thermomètre. Dans nos expériences, l'efficacité est de l'ordre de 85 %. L'efficacité η est liée à la variation d'enthalpie ΔH par la relation suivante :

$$\Delta H = \dot{m} c_{p,w} \Delta T = \eta P \quad (\text{I-5-10})$$

avec \dot{m} le débit massique mesuré à la pompe, $c_{p,w}$ la capacité calorifique spécifique de l'eau, ΔT la différence de température entre les 2 R.T.D. et le bloc et P la puissance de chauffage.

De façon pratique, l'efficacité des thermomètres est déterminée en exprimant ΔH en fonction de la puissance. Ainsi, en utilisant la relation (I-5-10), la pente des droites est égale à l'efficacité de chaque thermomètre.

Le **Tableau I-8** et la **Figure I-36** montrent un exemple de détermination de l'efficacité des thermomètres à 249.7°C et 10.3 MPa. Dans ces conditions expérimentales, la capacité calorifique spécifique de l'eau est $c_p = 4.783 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ et le débit massique mesuré à la pompe, lui, est de $\dot{m} = 0.0299 \text{ g.sec}^{-1}$.

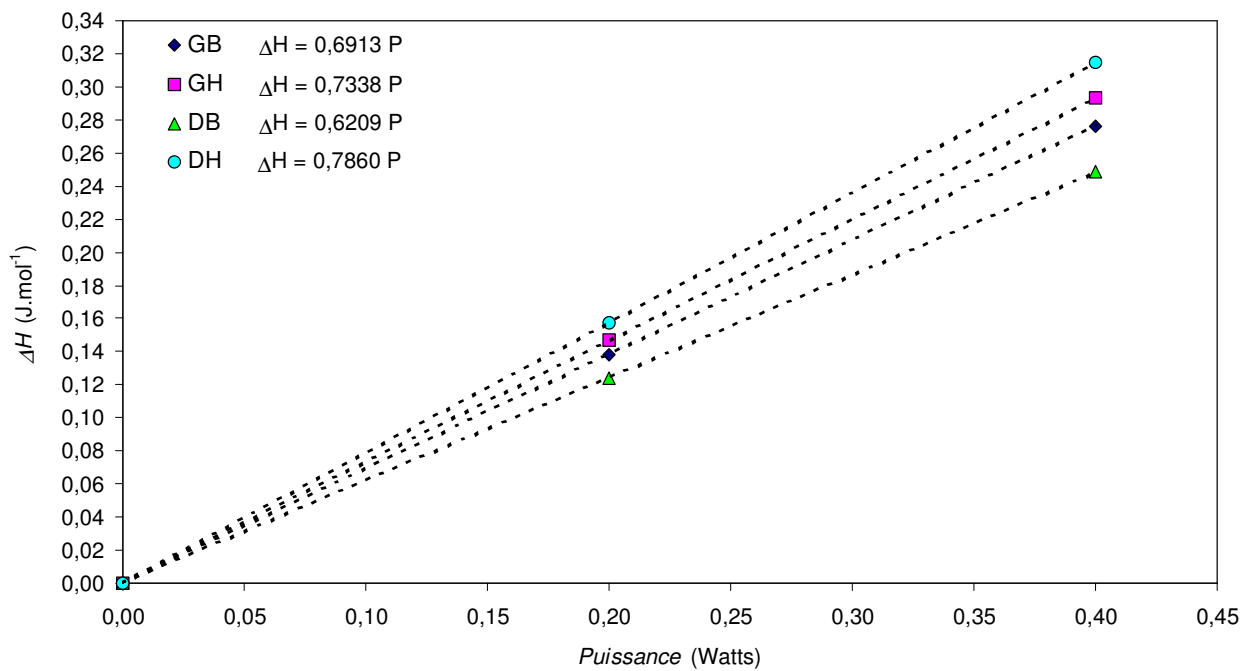


Figure I-36 : Variation de l'enthalpie ΔH des quatre thermomètres R.T.D. en fonction de la puissance, à 250°C et 10 MPa. Les quatre thermomètres R.T.D. sont désignés par les abréviations suivantes : GH pour gauche haut, GB pour gauche bas, DH pour droit haut et DB pour droit bas. L'efficacité de chaque thermomètres ($\eta < 1$) est donnée par la pente des droites.

❖ Facteur f

Le facteur f est déterminé en faisant varier le débit d'eau à travers la cellule calorimétrique, simulant ainsi un changement de capacité calorifique. Le changement de débit ΔF autour de 1.8 g.min^{-1} entraîne un changement de puissance ΔP afin de maintenir $\Delta T = 2^\circ\text{C}$. Le facteur f est issu de l'équation (I-5-8) et est calculé de la manière suivante :

$$f = \frac{P_{ref} \Delta F}{F_{ref} \Delta P} \quad (\text{I-5-11})$$

avec P_{ref} la puissance de référence, c'est-à-dire la puissance pour $\Delta T = 2^\circ\text{C}$ et F_{ref} le débit de référence soit $1.8 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$.

La détermination du facteur f est illustrée dans l'exemple ci-dessous à 250°C et 10 MPa. Le débit volumique F est exprimé en fonction de la puissance (**Figure I-37**). Le facteur f est lié avec la dérivée

de la fonction $F = f(P)$. On utilise une fonction quadratique telle que $F = aP^2 + bP + c$, dont la dérivée $(2aP + b) = (dF/dP)$, et on admet que $(dF/dP) \approx (\Delta F / \Delta P)$. Le facteur f n'a ainsi pas une valeur fixe, mais une valeur dépendante de la puissance utilisée pour rééquilibrer le pont de Wheatstone de l'unité calorimétrique.

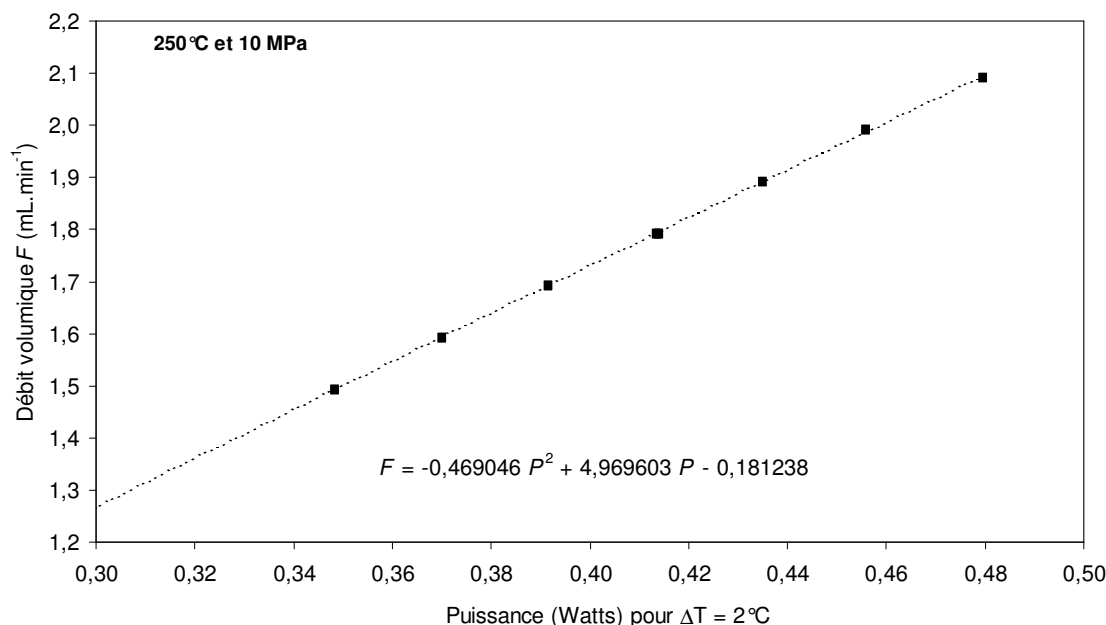


Figure I-37 : Détermination graphique du facteur f à 250 °C et 10 MPa.

Le **Tableau I-9** répertorie les relations donnant les valeurs du facteur f en fonction de la puissance P , ainsi que la valeur du facteur f calculée pour la puissance de référence (P_{ref}), pour différentes températures et pressions.

Tableau I-9 : Valeurs du facteur f pour différentes températures et pressions.

| T / °C | p / MPa | P_{ref} / W | F_{ref} / cm ³ .min ⁻¹ | Valeurs de f en fonction de la puissance P | Valeur de f pour $P=P_{ref}$ |
|-------------|--------------|------------------|---|--|-----------------------------------|
| 50,00 | 2,00 | 0,289115 | 1,7850 | $f = (P_{ref}/F_{ref}) / (2 \times 0.289558 P + 6.161029)$ | 1,0250 |
| 50,00 | 28,00 | 0,273146 | 1,7850 | $f = (P_{ref}/F_{ref}) / (2 \times 1.085142 P + 6.073921)$ | 1,0202 |
| 100,00 | 1,00 | 0,320947 | 1,7961 | $f = (P_{ref}/F_{ref}) / (2 \times 0.719466 P + 5.431836)$ | 1,0531 |
| 100,00 | 28,00 | 0,296402 | 1,7492 | $f = (P_{ref}/F_{ref}) / (2 \times -7.138111 P + 10.020504)$ | 0,9809 |
| 150,00 | 10,00 | 0,333572 | 1,7869 | $f = (P_{ref}/F_{ref}) / (2 \times -0.592527 P + 5.945975)$ | 1,0362 |
| 150,00 | 28,00 | 0,311495 | 1,7041 | $f = (P_{ref}/F_{ref}) / (2 \times -2.398684 P + 6.881537)$ | 0,9848 |
| 200,00 | 3,00 | 0,373817 | 1,7912 | $f = (P_{ref}/F_{ref}) / (2 \times -0.421938 P + 5.389168)$ | 1,0589 |
| 200,00 | 5,00 | 0,373257 | 1,8025 | $f = (P_{ref}/F_{ref}) / (2 \times -1.149885 P + 5.904646)$ | 1,0450 |
| 200,00 | 28,00 | 0,355285 | 1,8025 | $f = (P_{ref}/F_{ref}) / (2 \times -1.210869 P + 6.017313)$ | 1,0165 |
| 200,00 | 29,00 | 0,357492 | 1,7576 | $f = (P_{ref}/F_{ref}) / (2 \times -3.981779 P + 7.938779)$ | 1,0357 |
| 250,00 | 10,00 | 0,413700 | 1,7937 | $f = (P_{ref}/F_{ref}) / (2 \times -0.469046 P + 4.969603)$ | 1,0567 |
| 250,00 | 11,00 | 0,413235 | 1,7937 | $f = (P_{ref}/F_{ref}) / (2 \times 0.708524 P + 4.079138)$ | 1,0747 |
| 250,00 | 28,00 | 0,370000 | 1,8000 | $f = (P_{ref}/F_{ref}) / (2 \times 0.111900 P + 5.074321)$ | 1,0601 |
| 250,00 | 29,00 | 0,387528 | 1,8000 | $f = (P_{ref}/F_{ref}) / (2 \times 1.024086 P + 3.966616)$ | 1,0249 |
| 250,00 | 30,00 | 0,386540 | 1,8000 | $f = (P_{ref}/F_{ref}) / (2 \times 0.275787 P + 4.593764)$ | 1,0323 |
| 300,00 | 10,00 | 0,508749 | 1,7770 | $f = (P_{ref}/F_{ref}) / (2 \times -0.872683 P + 4.624915)$ | 1,0699 |
| 300,00 | 28,00 | 0,459893 | 1,8065 | $f = (P_{ref}/F_{ref}) / (2 \times 0.151477 P + 4.121920)$ | 1,0848 |

CHAPITRE I.6:

MESURES DE DENSITÉ ET DÉTERMINATION DES VOLUMES MOLAIRES APPARENTS ET STANDARD

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux et les corrélations des volumes des électrolytes symétriques 1:1 (acide triflique et triflate de sodium) d'une part, et des électrolytes de type 3:1 (triflates de lanthanides) d'autre part.

I.6.1. Électrolytes symétriques (1:1) : HCF_3SO_3 et $NaCF_3SO_3$

Les seules données actuellement disponibles pour les propriétés volumiques des solutions d'acide triflique et de triflate de sodium sont celles issues du travail de Xiao et Tremaine (1997b) et Xiao *et al.* (2001), réalisées à l'aide d'un densimètre à tube vibrant et à écoulement SODEV 03D (Picker *et al.*, 1974) à 0.1 MPa, et à l'aide d'un densimètre à tube vibrant en platine pour des pressions supérieures. Xiao et Tremaine (1997b) mesurent les densités de $HCF_3SO_3(aq)$ pour des molalités comprises entre 0.12 à 2.1 mol.kg⁻¹, de 10 à 55°C, à 0.1 MPa, et les densités de $NaCF_3SO_3(aq)$ dans une gamme de concentration allant de 0.073 à 1.68 mol.kg⁻¹, de 10 à 327°C, à pression de saturation. Xiao *et al.* (2001), eux, déterminent uniquement les densités des solutions $HCF_3SO_3(aq)$, à 10, 25, 40 et 55°C, à 0.1 MPa, pour des molalités comprises entre 0.05 et 9.5 mol.kg⁻¹.

I.6.1.1. Résultats expérimentaux

Nos mesures de densités des solutions diluées d'acide triflique et de triflate de sodium ont été réalisées à 25, 50, 100, 200, 250 et 300°C, à une pression proche de la pression de saturation de l'eau (0.0032, 0.012, 0.10, 1.55, 3.98, 8.59 MPa) que nous appellerons *basse pression* dans la suite du texte, et à *haute pression* (28 ou 30 MPa). Les solutions étudiées sont de molalités 0.025, 0.05, 0.1, 0.2 et 0.4 mol.kg⁻¹ pour $HCF_3SO_3(aq)$ et 0.025, 0.05, 0.15 et 0.3 mol.kg⁻¹ pour $NaCF_3SO_3(aq)$.

Nous représentons le volume molaire apparent V_s^ϕ en fonction de la racine carrée de la force ionique I . Pour rappel, V_s^ϕ est donné par la relation générale (I-1-16). Pour les électrolytes de type 1:1, la force ionique (**relation générale I-2-2**) est égale à la molalité : $I = m$.

Les valeurs de différences de densité ($\Delta\rho = \rho - \rho_w$) et de V_s^ϕ sont listées en **Annexe I.1**.

Acide triflique

Sur la **Figure I-38** sont représentés les volumes molaires apparents des solutions d'acide triflique en fonction de la racine carrée de la force ionique, à 25°C et 0.1 MPa, obtenus à l'aide du densimètre *Picker* et du densimètre *HT/Hp* (Hynek *et al.*, 1997) et comparés aux données de la littérature. Un jeu de mesures obtenu par le densimètre *Picker* se confond parfaitement avec les mesures effectuées avec le densimètre *HT/Hp*. Notons que dans ce cas, ce sont les mêmes solutions d'acide triflique utilisées. Aussi, nos mesures expérimentales se placent entre les mesures de Xiao et Tremaine (1997b) et Xiao *et al.* (2001), la valeur moyenne étant autour de $75.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à dilution infinie. Les deux jeux de mesures réalisés à l'aide du densimètre *Picker* correspondent à deux jeux de solutions différentes de solutions d'acide triflique : l'écart est d'environ $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. De la même façon, les données de la littérature (Xiao et Tremaine, 1997b et Xiao *et al.*, 2001) montrent un écart d'environ $0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Le décalage systématique entre les deux jeux de mesures de la littérature pourrait être dû au fait que Xiao *et al.* (2001) ont purifié leur solution d'acide triflique par distillation, suite à la détection d'acide sulfurique par spectroscopie Raman. Les valeurs des volumes molaires apparents de Xiao et Tremaine (1997b) sont donc légèrement supérieures à celles issues de Xiao *et al.* (2001), probablement en raison d'une faible contamination en sulfate. Pour notre part, nos solutions d'acide triflique n'ont pas été distillées.

Sur la **Figure I-39** sont représentés les volumes molaires apparents des solutions d'acide triflique en fonction de la racine carrée de la force ionique à 25, 50 et 100°C, basse pression, obtenus à l'aide du densimètre *HT/Hp* (Hynek *et al.*, 1997), ainsi que les données de la littérature. Ces dernières sont reliées par des pointillés pour des raisons de lisibilité, ces lignes n'ayant aucune réalité « physique ». Nos mesures montrent une bonne reproductibilité, la plus grande dispersion étant observée pour les solutions les plus diluées (0.025 et $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$). Les volumes molaires apparents s'alignent selon une droite en fonction de la force ionique et augmentent en fonction de la température. Les mesures expérimentales à 25°C ont été déjà commentées. Nos mesures à 50°C sont supérieures à celles réalisées à 40°C dans la littérature, mais elles sont du même ordre de grandeur que celles réalisées à 55°C.

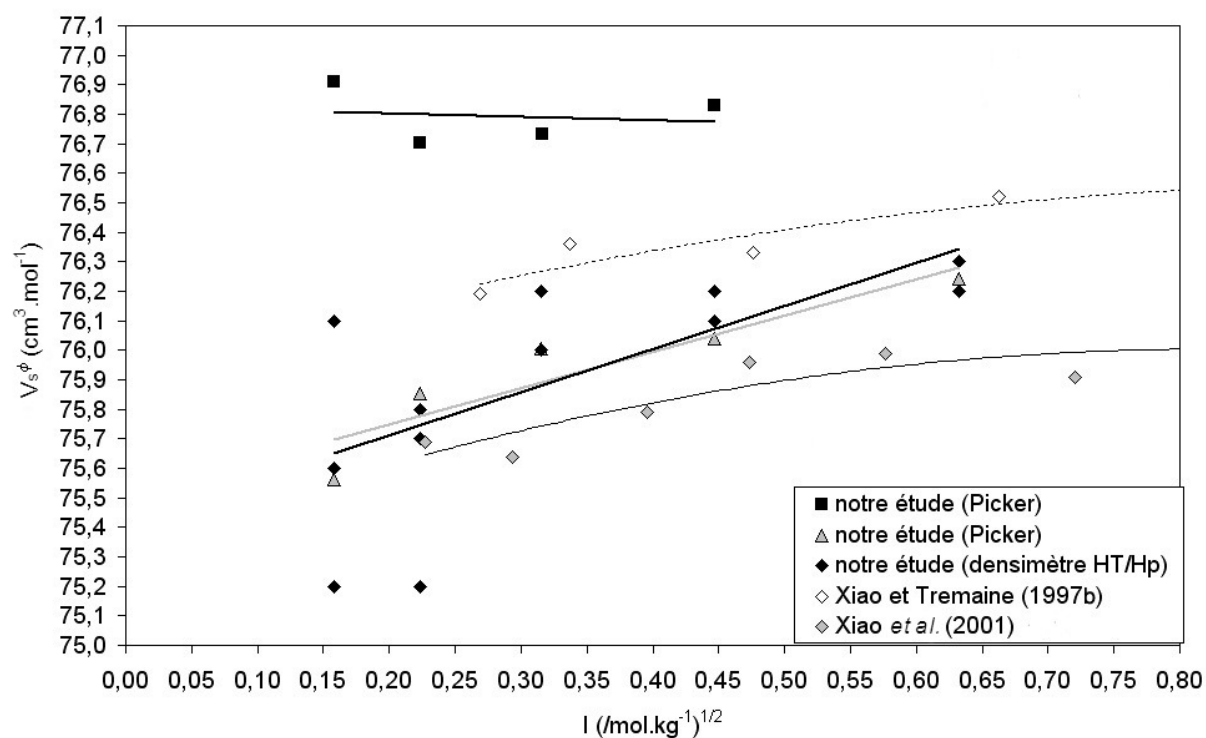


Figure I-38 : Volumes molaires apparents de HCF_3SO_3 en fonction de $I^{1/2}$, à 25°C et 0.1 MPa. Comparaison avec les données de Xiao et Tremaine (1997b).

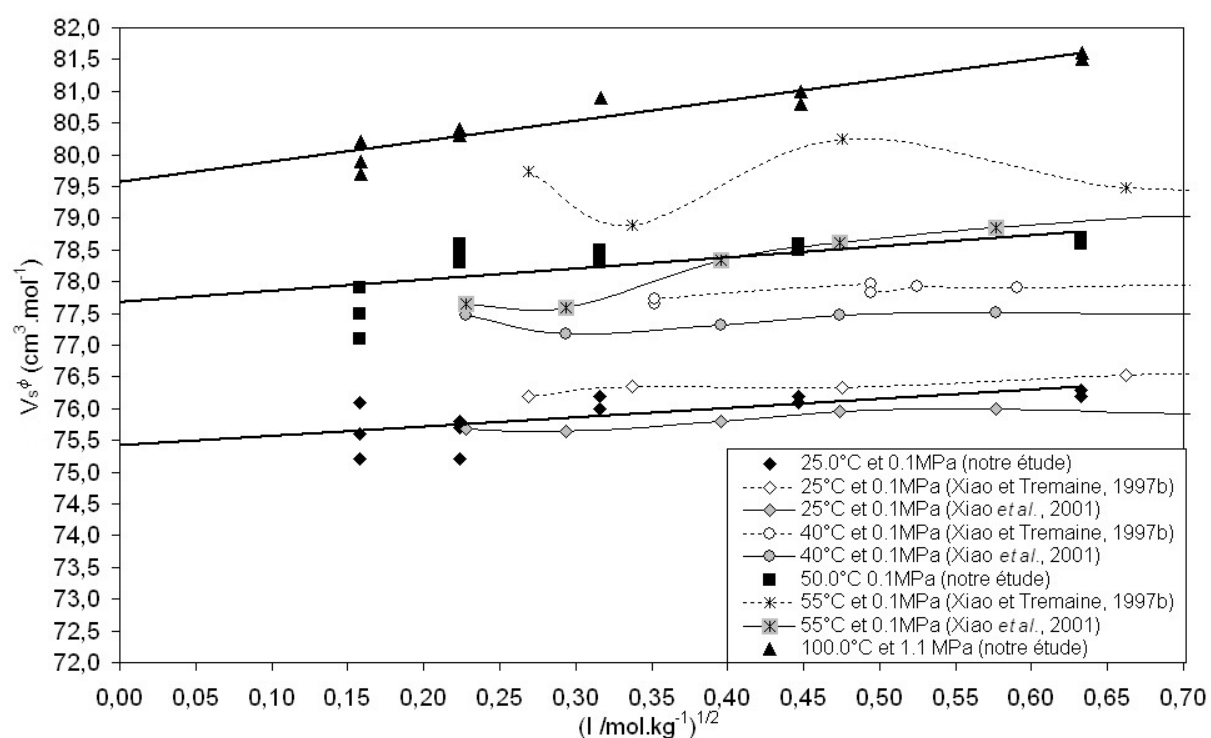


Figure I-39 : Volumes molaires apparents de HCF_3SO_3 en fonction de $I^{1/2}$, à 25, 50 et 100°C, basse pression. Comparaison avec les données de la littérature.

La **Figure I-40** représente les volumes molaires apparents des solutions d'acide triflique en fonction de la racine carrée de la force ionique à 25, 50 et 100°C, à haute pression, conditions pour lesquelles aucune donnée de la littérature n'est disponible. Nos mesures expérimentales sont assez dispersées et sont moins reproductibles par rapport à celles à basse pression. Les volumes molaires apparents s'alignent toujours selon une droite en fonction de la force ionique et augmentent avec la température. A dilution infinie, les valeurs des volumes apparents sont du même ordre de grandeur que ceux à basse pression.

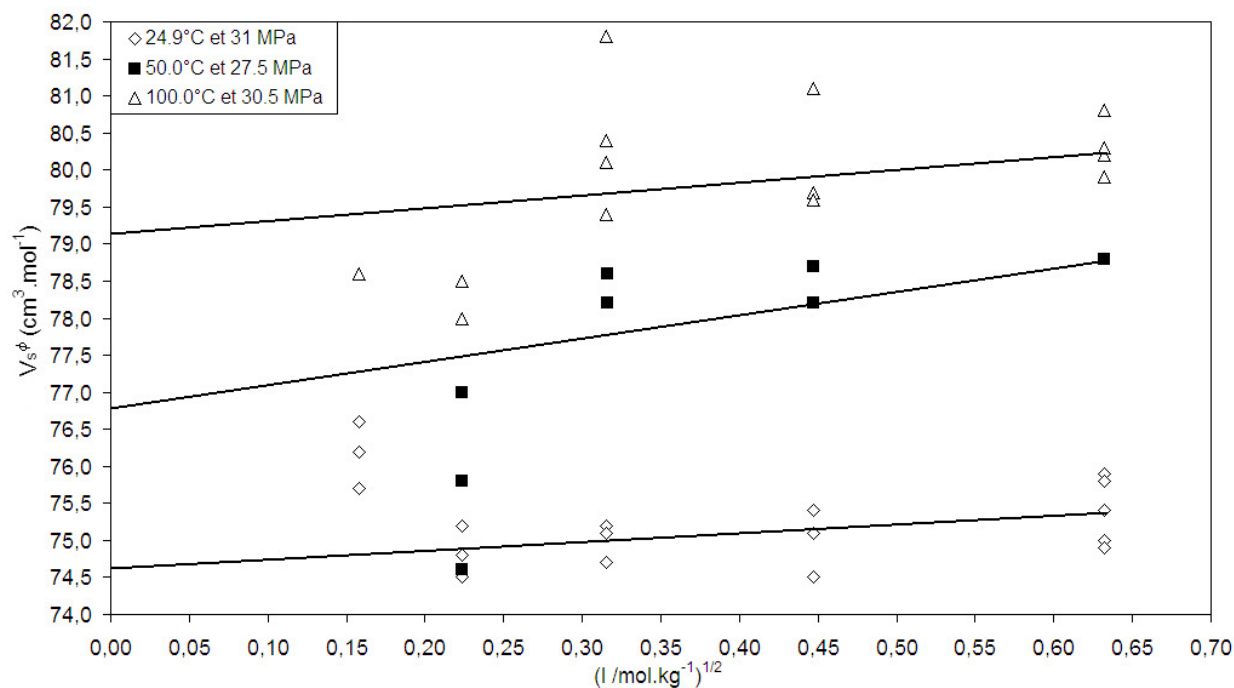


Figure I-40 : Volumes molaires apparents de HCF_3SO_3 en fonction de $I^{1/2}$, à 25, 50 et 100°C, haute pression.

Enfin, la **Figure I-41** représente les volumes molaires apparents des solutions d'acide triflique en fonction de la racine carrée de la force ionique, à 200, 250 et 300°C, à basse et haute pression. De nouveau, aucune donnée de la littérature n'est disponible dans ces conditions expérimentales. A partir de 200°C, les volumes molaires apparents montrent une évolution attendue (voir relation I-1-23). Ils diminuent avec l'augmentation de température à pression constante et augmentent avec la pression à température constante. Cette évolution des volumes est en relation avec les changements de la compressibilité κ_w et du paramètre de Born $Q = -[\partial(1/\epsilon_r)/\partial p]_T$ de l'eau, en fonction de la température et la pression.

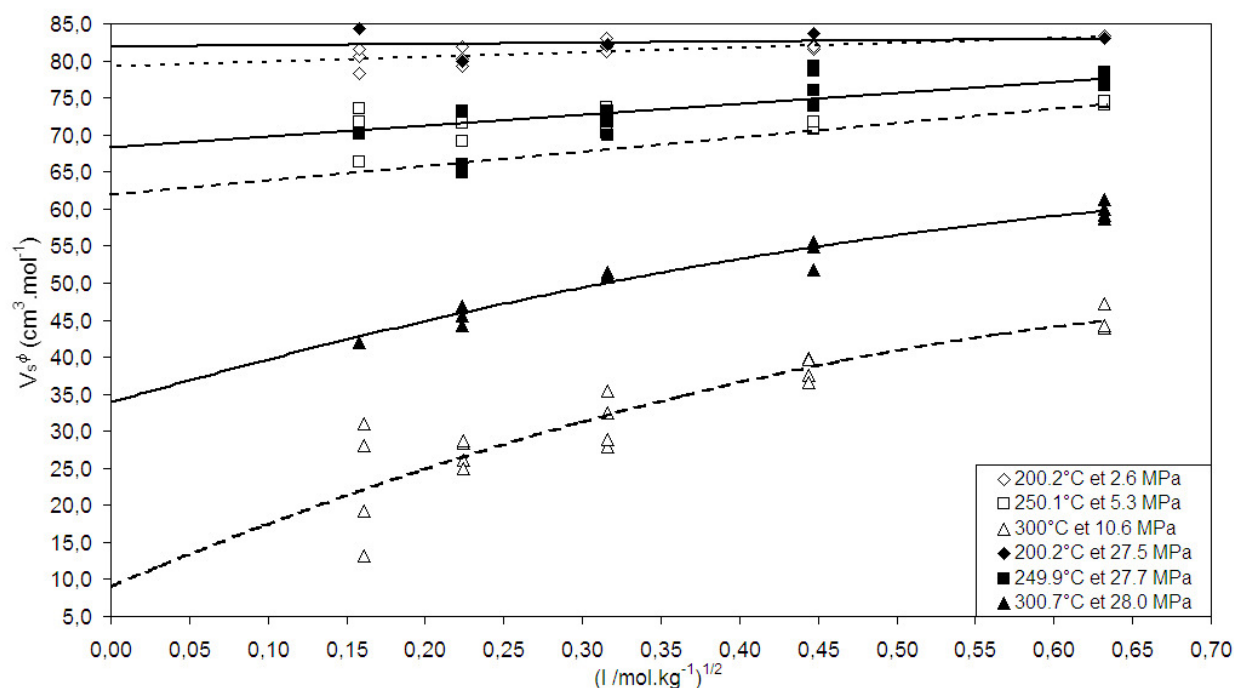


Figure I-41 : Volumes molaires apparents de HCF_3SO_3 en fonction de $I^{1/2}$, à 200, 250 et 300°C, à basse et haute pression.

Triflate de sodium

Sur la **Figure I-42** sont représentés les volumes molaires apparents des solutions de triflate de sodium en fonction de la racine carrée de la force ionique à 25°C et 0.1 MPa obtenus à l'aide du densimètre *Picker* et les données de Xiao et Tremaine (1997b). Il y a un bon accord entre les données mesurées à l'aide du densimètre *Picker* et les données de la littérature, de même avec les données mesurées à l'aide du densimètre *HT/HP* à 25°C et 30 MPa. Les solutions utilisées pour les mesures à l'aide du densimètre *Picker* et *HT/HP* sont différentes. Enfin, les données pour $\sqrt{I} = 0.15 \text{ mol.kg}^{-1}$ sont très dispersées. Les causes et les conséquences de cette dispersion seront discutées dans le paragraphe **I.6.1.2**.

La **Figure I-43** montre les volumes molaires apparents du triflate de sodium exprimés en fonction de la racine carrée de la force ionique à 25, 50 et 100°C, à basse pression et comparés avec les données expérimentales de Xiao et Tremaine (1997b). Nos mesures à 50°C et 0.1 MPa sont du même ordre de grandeur que celles de la littérature à 50°C et 10 MPa, soulignant l'effet quasi nul de la pression pour ces basses températures. Aussi, les mesures à 50°C et 0.1 MPa se situent, comme attendu, légèrement en-dessous de celles de la littérature à 55°C. Enfin, les mesures réalisées à 100°C et 1.1 MPa sont, elles aussi, en bon accord avec les données de la littérature.

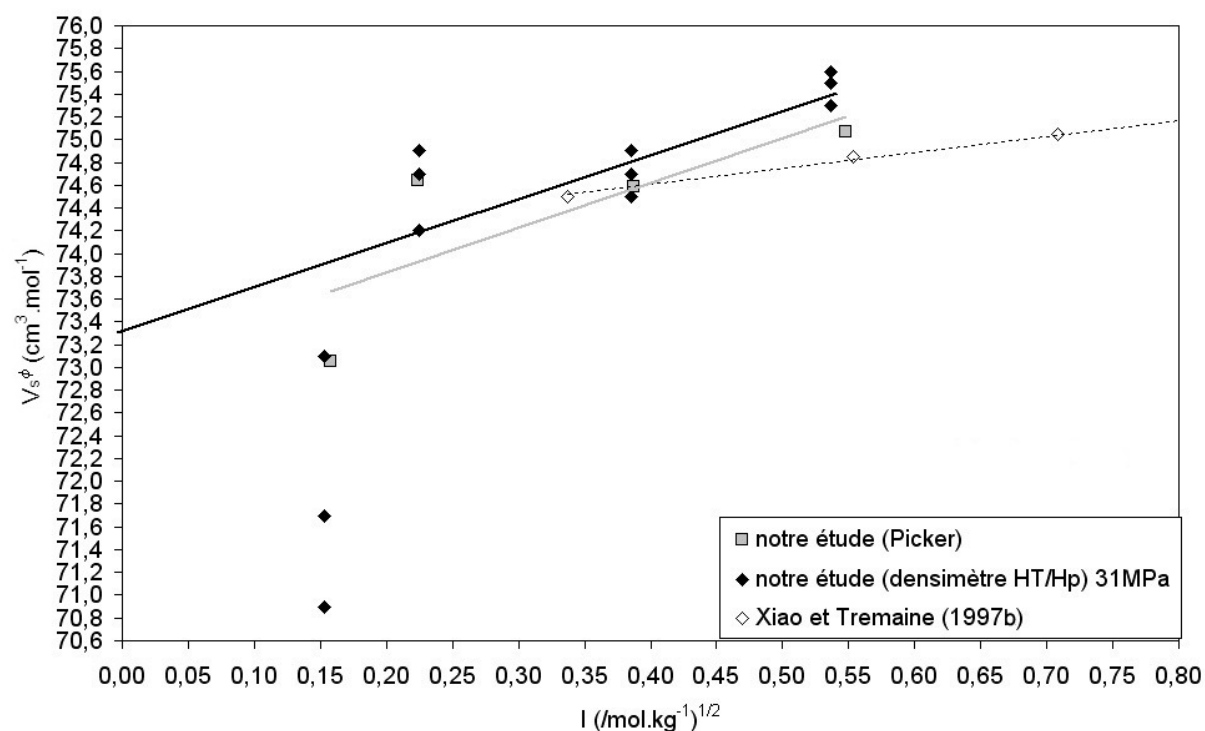


Figure I-42 : Volumes molaires apparents de NaCF_3SO_3 en fonction de $I^{1/2}$, à 25 et 0.1 MPa. Comparaison avec les données de Xiao et Tremaine (1997b).

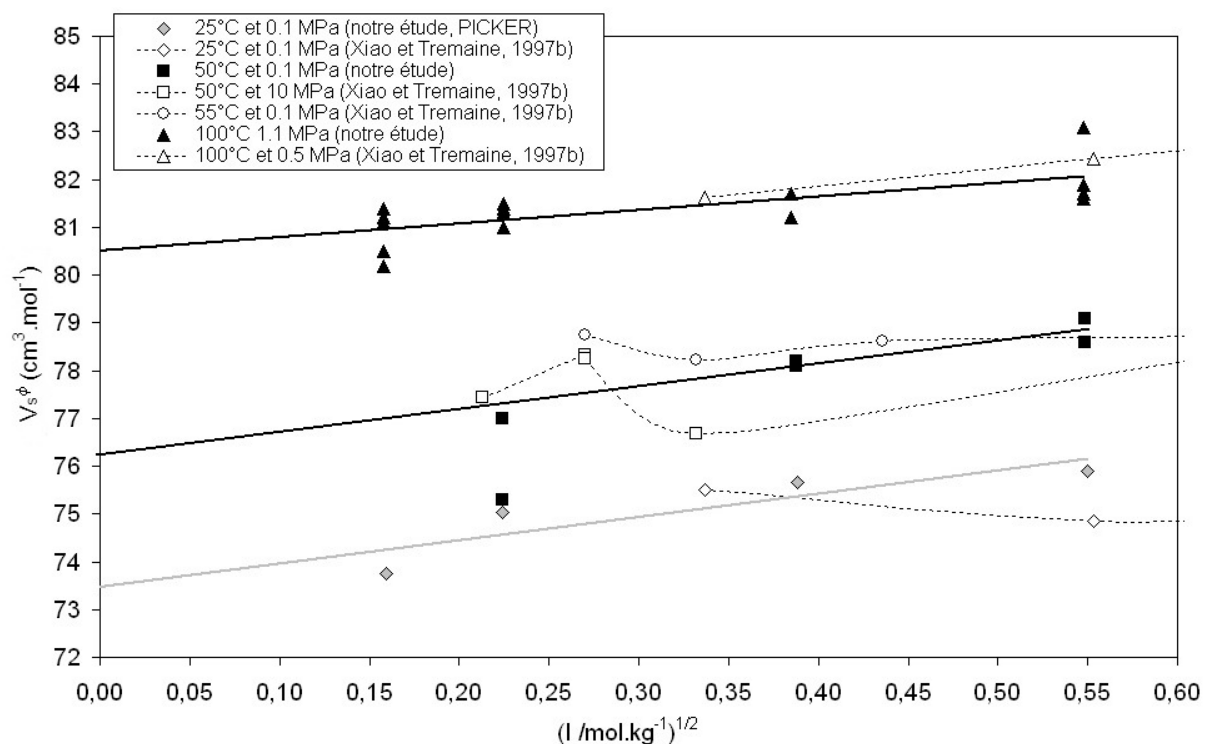


Figure I-43 : Volumes molaires apparents de NaCF_3SO_3 en fonction de $I^{1/2}$, à 25, 50 et 100 °C, à basse pression. Comparaison avec les données de Xiao et Tremaine (1997b).

La **Figure I-44** représente les volumes molaires apparents du triflate de sodium exprimés en fonction de la racine carrée de la force ionique à 25, 50 et 100°C, à haute pression. Xiao et Tremaine (1997b) n'ont pas réalisé de mesures volumiques à basse température et haute pression pour les solutions de NaCF_3SO_3 . Nos mesures sont plus dispersées que nos résultats obtenus à basse pression. Nous avons reporté les mesures de Xiao et Tremaine (1997b) réalisées à 50°C et 10 MPa : à nouveau, la pression joue un faible rôle sur l'évolution des volumes molaires apparents pour des températures inférieures ou égales à 100°C. Comme pour les mesures à basse pression, les volumes molaires apparents augmentent avec la température.

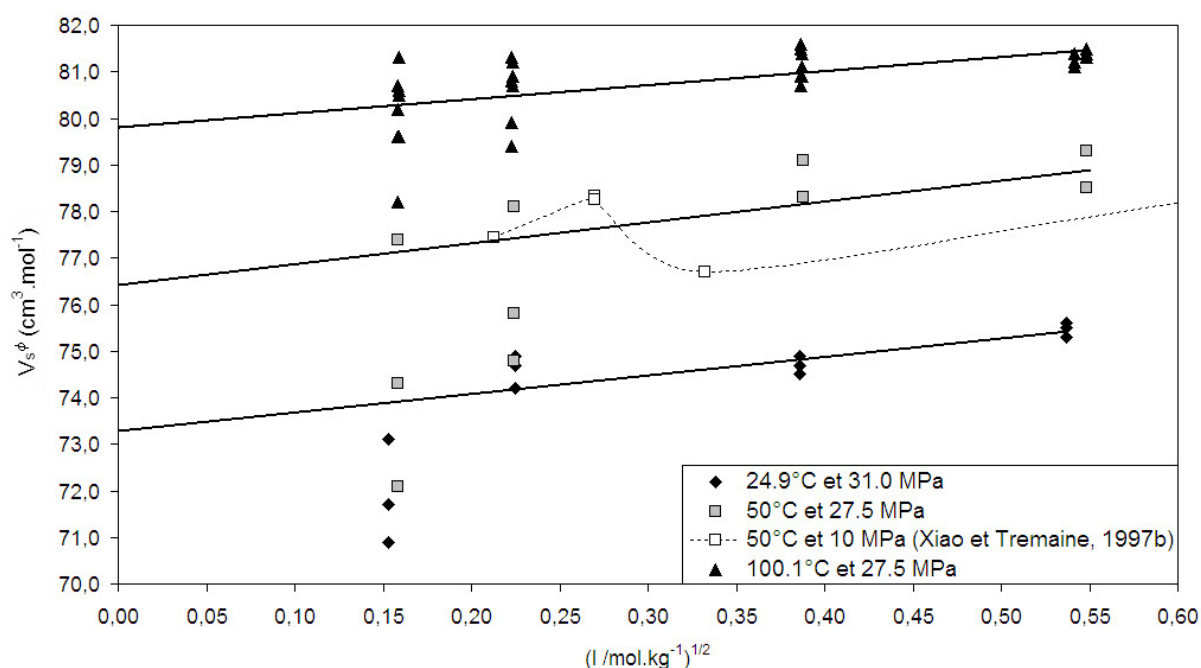


Figure I-44 : Évolution des volumes molaires apparents de NaCF_3SO_3 en fonction de $I^{1/2}$, à 25, 50 et 100°C, à haute pression. Comparaison avec les données de Xiao et Tremaine (1997b).

Les **Figures I-45 et I-46** représentent les volumes molaires apparents du triflate de sodium en fonction de la racine carrée de la force ionique à 200, 250 et 300°C, à basse et haute pression, respectivement, et les données expérimentales de Xiao et Tremaine (1997b). A basse pression, nos mesures expérimentales et les données de la littérature sont en bon accord. A haute pression, les données de la littérature sont légèrement inférieures à nos données expérimentales à 250 et 300°C. En effet, nos mesures sont réalisées à haute pression (28 à 30 MPa) contre 20 MPa (Xiao et Tremaine, 1997b), d'où des valeurs de volumes molaires apparents légèrement supérieures par rapport à la littérature. En revanche, nos mesures à 200°C et 28.5 MPa ont des valeurs inférieures à celles de la littérature obtenues à 10 MPa, ce qui n'est pas logique. On peut noter que certaines des mesures volumiques réalisées par Xiao et Tremaine (1997b) ne montrent pas une augmentation de la valeur des volumes molaires apparents avec l'augmentation de pression. Sur la **Figure I-46**, on observe à

nouveau une dispersion des données pour $\sqrt{l} = 0.15 \text{ mol.kg}^{-1}$: les causes et les conséquences de cette observation seront discutées dans le paragraphe I.6.1.2.

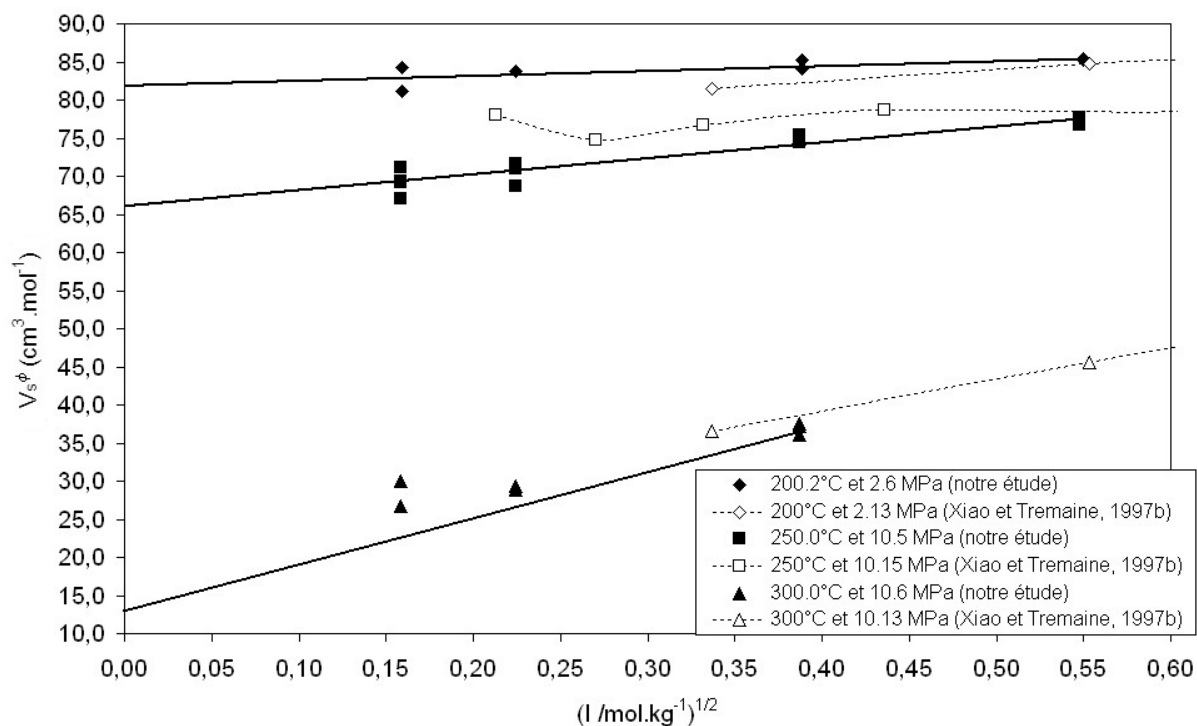


Figure I-45 : Évolution des volumes molaires apparents de NaCF_3SO_3 en fonction de $l^{1/2}$, à 200, 250 et 300 °C, à basse pression. Comparaison avec les données de Xiao et Tremaine (1997b).

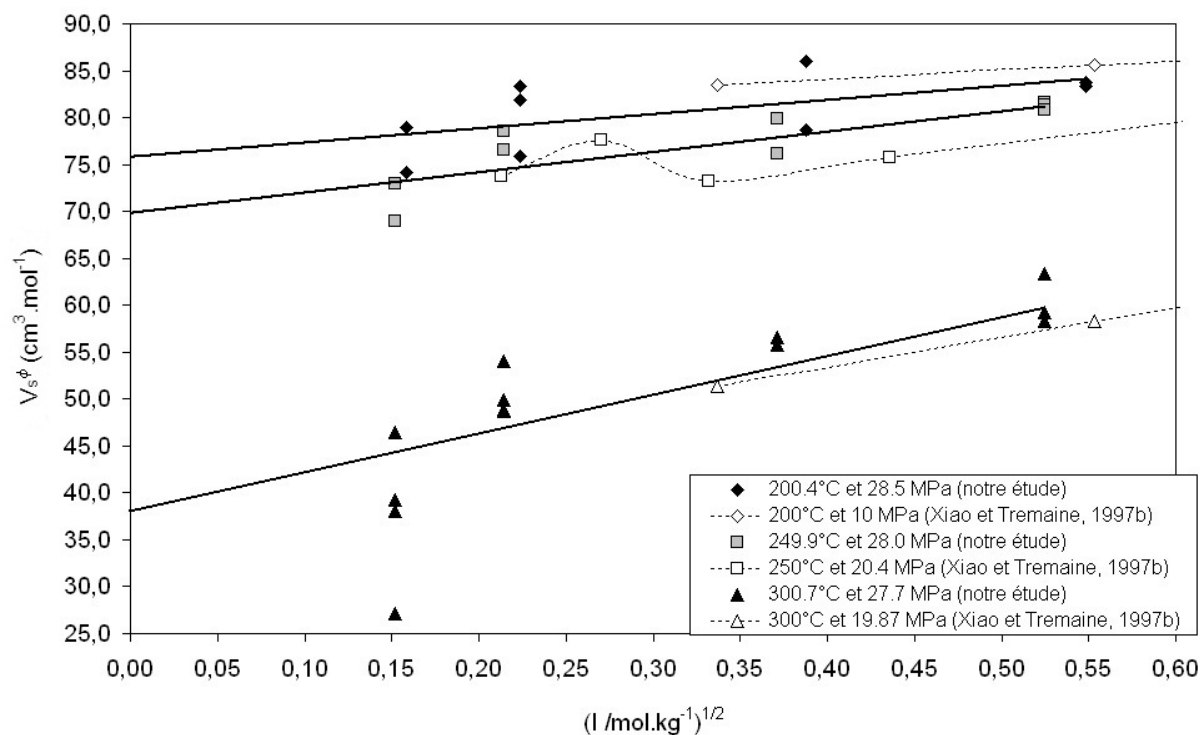


Figure I-46 : Évolution des volumes molaires apparents de NaCF_3SO_3 en fonction de $l^{1/2}$, à 200, 250 et 300 °C, à haute pression. Comparaison avec les données de Xiao et Tremaine (1997b).

I.6.1.2. Corrélation et extrapolation à l'aide du modèle de Pitzer

Les volumes molaires apparents de $HCF_3SO_3(aq)$ et de $NaCF_3SO_3(aq)$ à température et pression constantes sont corrélés en fonction de la molalité en utilisant le modèle d'interaction ionique de Pitzer (**équation I-2-8**). Dans le cas d'un électrolyte de type 1:1, l'équation (**I-2-8**) s'écrit :

$$V_s^\phi = V_s^0 + 2 \frac{A_{DH}^V}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) + 2RTB^V m + C^V m^2, \text{ avec } B^V = \beta^{(0)V} + 2\beta^{(1)V} f(I)$$

Les paramètres V_s^0 , $\beta^{(0)V}$, $\beta^{(1)V}$ et C^V sont obtenus à partir des corrélations isothermes et isobariques des volumes molaires apparents en utilisant la régression pondérée des moindres carrés. Les poids des données individuelles sont basés sur l'erreur estimée à partir de l'incertitude sur la constante d'étalonnage K et l'erreur sur la mesure due à la dispersion des lignes de base et du plateau. Les données présentes pour $HCF_3SO_3(aq)$ et de $NaCF_3SO_3(aq)$ sont disponibles sur une gamme de concentration restreinte (jusqu'à 0.4 mol.kg⁻¹). La prise en compte des paramètres B^V comme fonction de la force ionique I (terme $\beta^{(1)V}$ inclus) et/ou de la prise en compte de C^V conduit à une instabilité numérique de la corrélation. Donc seul le paramètre $\beta^{(0)V}$ est considéré. Cela nous ramène à la détermination d'une droite de la forme :

$$V_s^\phi - \frac{A_{DH}^V}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) = V_s^0 + Z m, \text{ avec la pente } Z = 2RTB^V = 2RT\beta^{(0)V}$$

L'équation de Pitzer pour un électrolyte de type 1:1 est également utilisée dans la littérature (Xiao et Tremaine, 1997b ; Xiao *et al.*, 2001). Cependant, comme les auteurs réalisent des mesures volumiques dans une gamme de concentration plus étendue que la nôtre, ils ont inclus dans l'équation de Pitzer les paramètres d'interaction binaire $\beta^{(0)V}$ et $\beta^{(1)V}$ (fonction de la force ionique), voire le paramètre d'interaction ternaire C^V (Xiao *et al.*, 2001) pour les solutions de molalités supérieures à 1 mol.kg⁻¹.

Acide triflique

Le **Tableau I-10** liste les valeurs de la pente de Debye-Hückel A_{DH}^V (relation **I-2-8**), le volume standard V_s^0 (en cm³.mol⁻¹), l'erreur sur le volume standard σV_s^0 reflétant la dispersion des points expérimentaux, la déviation standard de corrélation sy , le paramètre B^V obtenu à partir de la corrélation par l'équation (**I-2-7**) ($\beta^{(1)} = C^{(v)} = 0$), l'erreur sur le paramètre B^V (σB^V), la densité ρ_w et la compressibilité κ_w (paragraphe **I.1.4**) de l'eau, et la fonction de Born Q (relation **I-2-12**).

Tableau I-10: Paramètres de corrélation de l'équation de Pitzer pour $HCF_3SO_3(aq)$ (cf. texte pour explications).

| T /°C | p /MPa | A_{DH}^V /cm ³ .mol ⁻¹ | V_s^0 /cm ³ .mol ⁻¹ | σV_s^0 /cm ³ .mol ⁻¹ | sy /cm ³ .mol ⁻¹ | B^V /kg.mol ⁻¹ .MPa ⁻¹ | σB^V /kg.mol ⁻¹ .MPa ⁻¹ | ρ_w /kg.m ⁻³ | κ_w /MPa ⁻¹ | Q Born |
|------------|-------------|---|--|---|---|---|--|---------------------------------|----------------------------------|----------|
| 25,0 | 0,1 | 1,831 | 75,4 | 0,2 | 0,3 | 8,0292E-06 | 1,8701E-04 | 997,0 | 4,53E-04 | 5,94E-06 |
| 49,9 | 0,1 | 2,360 | 77,8 | 0,2 | 0,4 | -1,3965E-04 | 1,5168E-04 | 988,0 | 4,42E-04 | 7,21E-06 |
| 100,0 | 1,1 | 4,098 | 79,5 | 0,2 | 0,2 | 2,1466E-05 | 1,4011E-04 | 958,8 | 4,89E-04 | 1,16E-05 |
| 200,2 | 2,6 | 14,970 | 77,8 | 0,7 | 1,0 | -5,6041E-04 | 2,8648E-04 | 865,3 | 8,76E-04 | 3,80E-05 |
| 250,1 | 5,3 | 34,050 | 62,0 | 1,5 | 2,7 | -1,1181E-03 | 5,0348E-04 | 800,3 | 1,44E-03 | 8,26E-05 |
| 299,9 | 10,6 | 99,590 | 7,4 | 2,4 | 4,0 | -2,4016E-03 | 7,8755E-04 | 716,6 | 3,01E-03 | 2,31E-04 |
| 24,9 | 31,0 | 1,736 | 74,6 | 0,5 | 0,7 | -3,8050E-05 | 3,1384E-04 | 1011,0 | 4,19E-04 | 5,56E-06 |
| 49,9 | 27,5 | 2,198 | 76,8 | 1,0 | 1,4 | 4,3709E-04 | 5,1489E-04 | 999,6 | 4,12E-04 | 6,70E-06 |
| 99,9 | 30,5 | 3,631 | 79,2 | 1,0 | 1,0 | -2,3058E-04 | 4,9903E-04 | 972,0 | 4,45E-04 | 1,03E-05 |
| 200,2 | 27,5 | 12,050 | 80,4 | 2,6 | 2,1 | -9,8196E-04 | 9,3373E-04 | 882,8 | 7,42E-04 | 3,08E-05 |
| 249,8 | 27,7 | 24,720 | 68,4 | 2,9 | 3,5 | -6,1707E-04 | 9,4420E-04 | 823,7 | 1,12E-03 | 6,06E-05 |
| 300,7 | 28,0 | 62,680 | 34,2 | 2,4 | 1,3 | -1,0440E-03 | 7,1031E-04 | 746,4 | 2,05E-03 | 1,47E-04 |

Le volume standard est corrélé très précisément, la déviation standard de corrélation sy étant très faible. En revanche, l'incertitude sur le paramètre B^V est élevée, voire supérieure à sa valeur réelle.

La **Figure I-47** compare les volumes molaires apparents à dilution infinie dérivés de nos résultats expérimentaux aux données de la littérature (Xiao et Tremaine, 1997b ; Xiao *et al.*, 2001). La **Figure I-48** est un agrandissement de la **Figure I-47** pour les basses températures. Globalement, les V_s^0 augmentent légèrement jusqu'à 100-200°C, puis diminuent en relation directe avec l'augmentation de la compressibilité de l'eau κ_w . La diminution est logiquement beaucoup plus marquée à basse pression. C'est le comportement typique des électrolytes. A basse température, nos données sont en accord raisonnable avec celles de Xiao et Tremaine (1997b) et de Xiao *et al.* (2001) (**Tableau I-11**).

Tableau I-11 : Comparaison de nos volumes molaires apparents d'acide triflique extrapolés à dilution infinie avec ceux de la littérature.

| T /°C | p /MPa | V_s^0 /cm ³ .mol ⁻¹ Notre étude | V_s^0 /cm ³ .mol ⁻¹ Xiao et Tremaine (1997b) | V_s^0 /cm ³ .mol ⁻¹ Xiao <i>et al.</i> (2001) |
|------------|-------------|--|---|--|
| 10,0 | 0,1 | / | 74,0 | 73,0 |
| 25,0 | 0,1 | 75,4 (0,2) | 75,9 | 75,0 |
| 40,0 | 0,1 | / | 77,2 | 76,6 |
| 49,9 | 0,1 | 77,8 (0,2) | / | / |
| 55,0 | 0,1 | / | 78,3 | 76,8 |

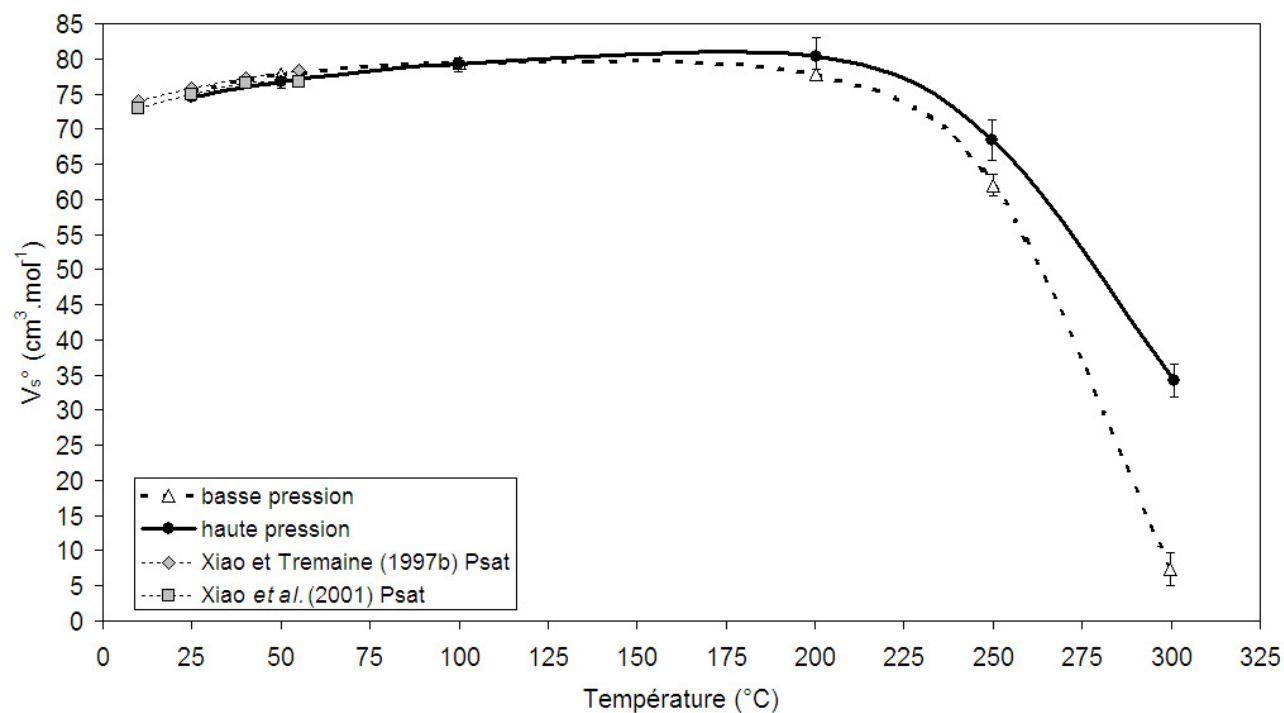


Figure I-47 : Volumes molaires standard de $HCF_3SO_3(aq)$ en fonction de la température et de la pression. Comparaison avec les données de Xiao et Tremaine (1997b) et Xiao *et al.* (2001).

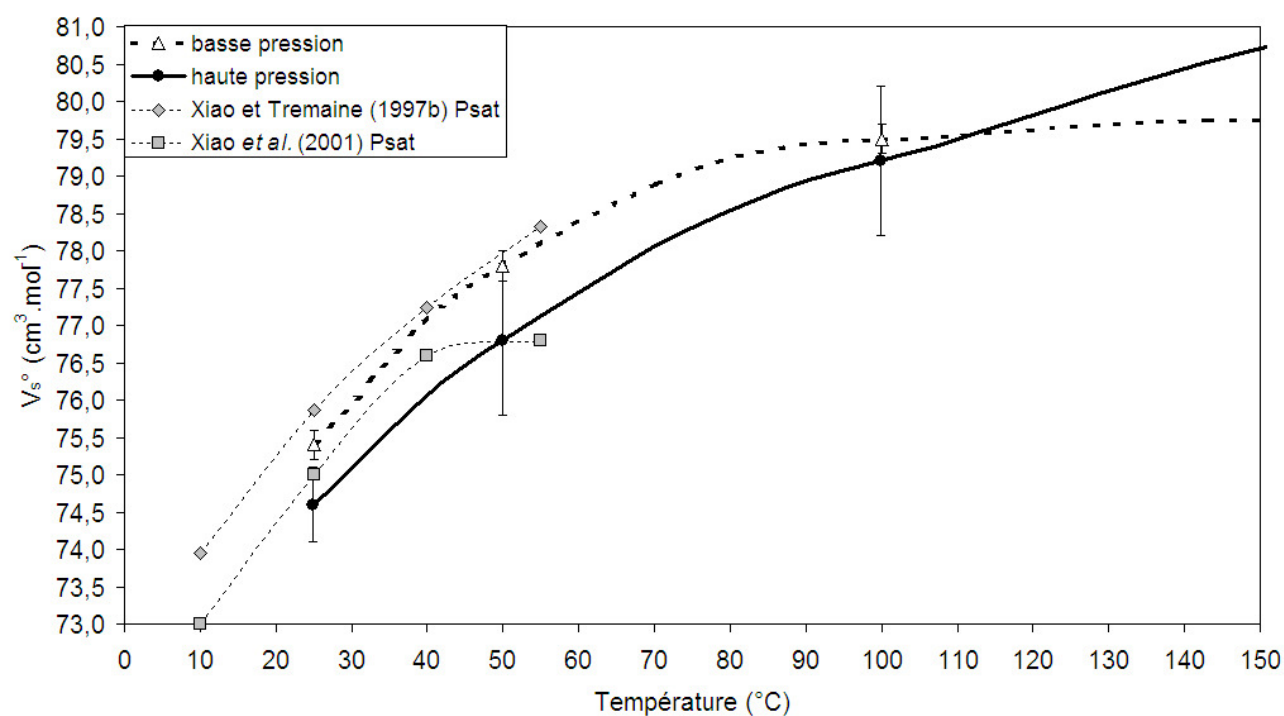


Figure I-48 : Détail de la figure précédente.

La **Figure I-49** montre l'évolution du coefficient B^V en fonction de la température, à basse et haute pression. Le paramètre B^V semble être plus fortement dépendant de la température (décroissance) que de la pression. Cependant, vu l'incertitude sur le coefficient B^V (σB^V) indiquée dans le **Tableau I-10**, on ne peut pas faire de conclusions très définitives sur cette dépendance.

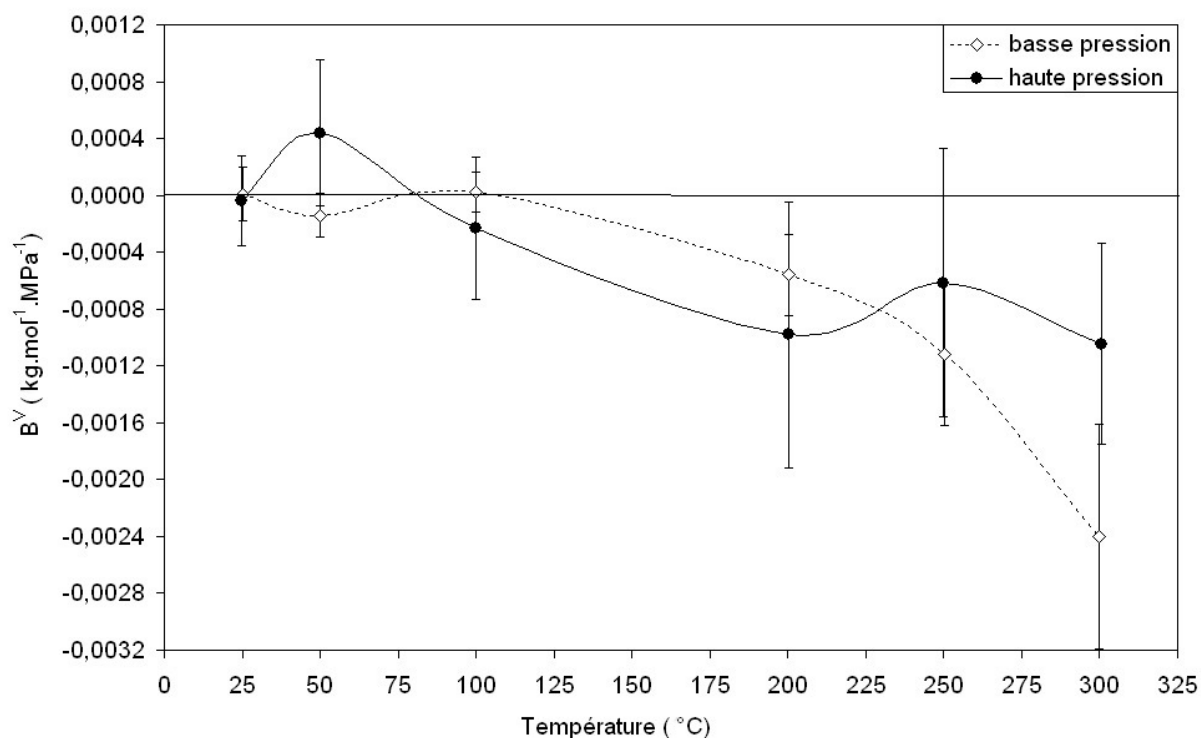


Figure I-49 : Évolution du paramètre B^V pour $HCF_3SO_3(aq)$ en fonction de la température et de la pression.

Triflate de sodium

Le **Tableau I-12** liste les valeurs de la pente de Debye-Hückel A_{DH}^V (relation **I-2-8**), le volume standard V_s^0 (en cm³.mol⁻¹), l'erreur sur le volume standard σV_s^0 reflétant la dispersion des points expérimentaux, la déviation standard de corrélation sy , le paramètre B^V obtenus à partir de la corrélation par l'équation (**I-2-7**) ($\beta^{(1)} = C^{(v)} = 0$), l'erreur sur le paramètre B^V (σB^V), la densité ρ_w et la compressibilité κ_w (paragraphe **I.1.4**) de l'eau, et la fonction de Born Q (relation **I-2-12**).

Comme pour l'acide triflique, les volumes standard du triflate de sodium sont bien corrélés (très faible incertitude) et l'incertitude sur le paramètre B^V reste toujours importante.

Tableau I-12 : Paramètres de corrélation de l'équation de Pitzer pour $NaCF_3SO_3(aq)$ (cf. texte pour explications).

| T /°C | p /MPa | A_{DH}^V /cm ³ .mol ⁻¹ | V_s° /cm ³ .mol ⁻¹ | σV_s° /cm ³ .mol ⁻¹ | sy /cm ³ .mol ⁻¹ | B^V /kg.mol ⁻¹ .MPa ⁻¹ | σB^V /kg.mol ⁻¹ .MPa ⁻¹ | ρ_w /kg.m ⁻³ | κ_w /MPa ⁻¹ | Q Born |
|------------|-------------|---|--|---|---|---|--|---------------------------------|----------------------------------|----------|
| 49,9 | 0,1 | 2,359 | 76,3 | 1,6 | 0,9 | 1,0169E-03 | 1,2251E-03 | 988,1 | 4,42E-04 | 7,21E-06 |
| 100,0 | 1,1 | 4,098 | 80,3 | 0,6 | 0,5 | -1,3011E-05 | 4,0221E-04 | 958,8 | 4,89E-04 | 1,16E-05 |
| 200,2 | 2,6 | 14,960 | 80,8 | 1,4 | 1,0 | -7,5125E-04 | 6,7832E-04 | 865,3 | 8,76E-04 | 3,79E-05 |
| 249,9 | 10,5 | 31,270 | 65,5 | 0,9 | 1,2 | -6,1575E-04 | 4,1100E-04 | 806,4 | 1,35E-03 | 7,60E-05 |
| 300,0 | 10,6 | 99,600 | 12,7 | 3,6 | 2,0 | -5,2135E-03 | 2,7087E-03 | 716,6 | 3,01E-03 | 2,31E-04 |
| 24,9 | 31,0 | 1,736 | 73,3 | 0,9 | 1,2 | 1,0465E-03 | 9,2348E-04 | 1011,0 | 4,19E-04 | 5,56E-06 |
| 49,9 | 27,5 | 2,198 | 76,4 | 1,9 | 2,2 | 1,0631E-03 | 1,4603E-03 | 999,6 | 4,12E-04 | 6,70E-06 |
| 100,0 | 27,5 | 3,675 | 80,0 | 0,3 | 0,6 | -8,8671E-05 | 2,0860E-04 | 970,7 | 4,49E-04 | 1,04E-05 |
| 200,3 | 28,5 | 11,980 | 78,1 | 5,7 | 3,6 | 1,8721E-04 | 2,6403E-03 | 883,3 | 7,39E-04 | 3,06E-05 |
| 249,8 | 28,0 | 24,610 | 69,2 | 3,2 | 2,5 | 8,2141E-04 | 1,4719E-03 | 824,1 | 1,11E-03 | 6,03E-05 |
| 300,6 | 27,7 | 63,020 | 37,9 | 5,9 | 7,0 | -1,2155E-03 | 2,4432E-03 | 746,0 | 2,06E-03 | 1,48E-04 |

Les **Figures I-50 et I-51** comparent les volumes molaires apparents à dilution infinie dérivés de nos résultats expérimentaux par rapport aux données de la littérature (Xiao et Tremaine, 1997b). Les volumes molaires standard du triflate de sodium de Xiao et Tremaine (1997b) sont déterminés par une expression empirique dépendante de la température et de la pression telle que :

$$V_s^0(NaCF_3SO_3) = a_9 + \frac{a_{10}}{T - 228} + a_{11}T + a_{12}\kappa_w + a_{13}T\kappa_w$$

avec T la température en Kelvin, κ_w la compressibilité de l'eau et les paramètres empiriques $a_9 = 48.6573$, $a_{10} = -1.21195 \times 10^3$, $a_{11} = 7.77104 \times 10^{-2}$, $a_{12} = 1.13856 \times 10^5$ et $a_{13} = -2.41696 \times 10^2$. Dans le **Tableau I-13**, nos valeurs de V_s^0 sont comparées avec celles calculées en utilisant l'équation empirique de Xiao et Tremaine (1997b), comparaison illustrée par les **Figures I-50 et I-51**.

Tableau I-13 : Comparaison des valeurs de nos volumes molaires apparents de triflate de sodium extrapolés à dilution infinie avec celles données par Xiao et Tremaine (1997b).

| T /°C | p /MPa | V_s° /cm ³ .mol ⁻¹ Notre étude | V_s° /cm ³ .mol ⁻¹ Xiao et Tremaine (1997b) |
|------------|-------------|--|---|
| 49,9 | 0,1 | 76,3 | 76,8 |
| 100,0 | 1,1 | 80,3 | 80,9 |
| 200,2 | 2,6 | 80,8 | 80,0 |
| 249,9 | 10,5 | 65,5 | 68,3 |
| 300,0 | 10,6 | 12,7 | 15,4 |
| 24,9 | 31,0 | 73,3 | 72,0 |
| 49,9 | 27,5 | 76,4 | 75,7 |
| 100,0 | 27,5 | 80,0 | 79,9 |
| 200,3 | 28,5 | 78,1 | 80,1 |
| 249,8 | 28,0 | 69,2 | 71,2 |
| 300,6 | 27,7 | 37,9 | 38,7 |

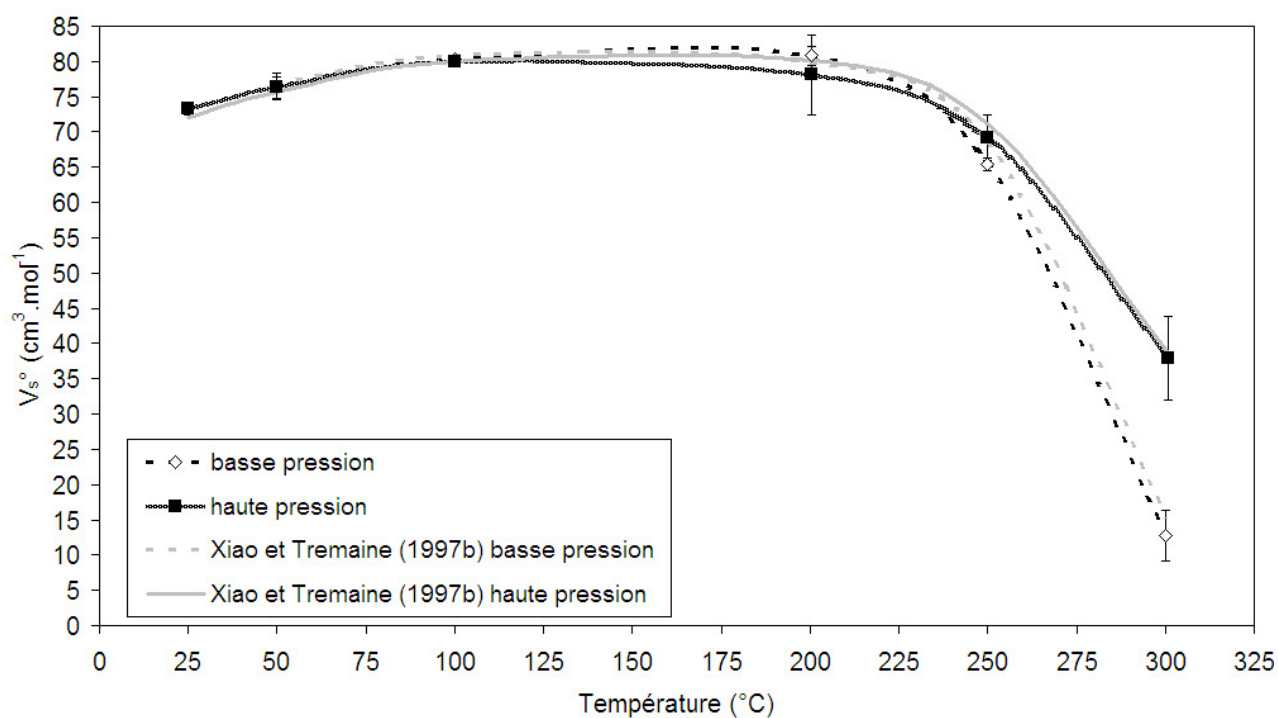


Figure I-50 : Volumes molaires standard de $\text{NaCF}_3\text{SO}_3(\text{aq})$ en fonction de la température et de la pression. Comparaison avec les données de Xiao et Tremaine (1997b).

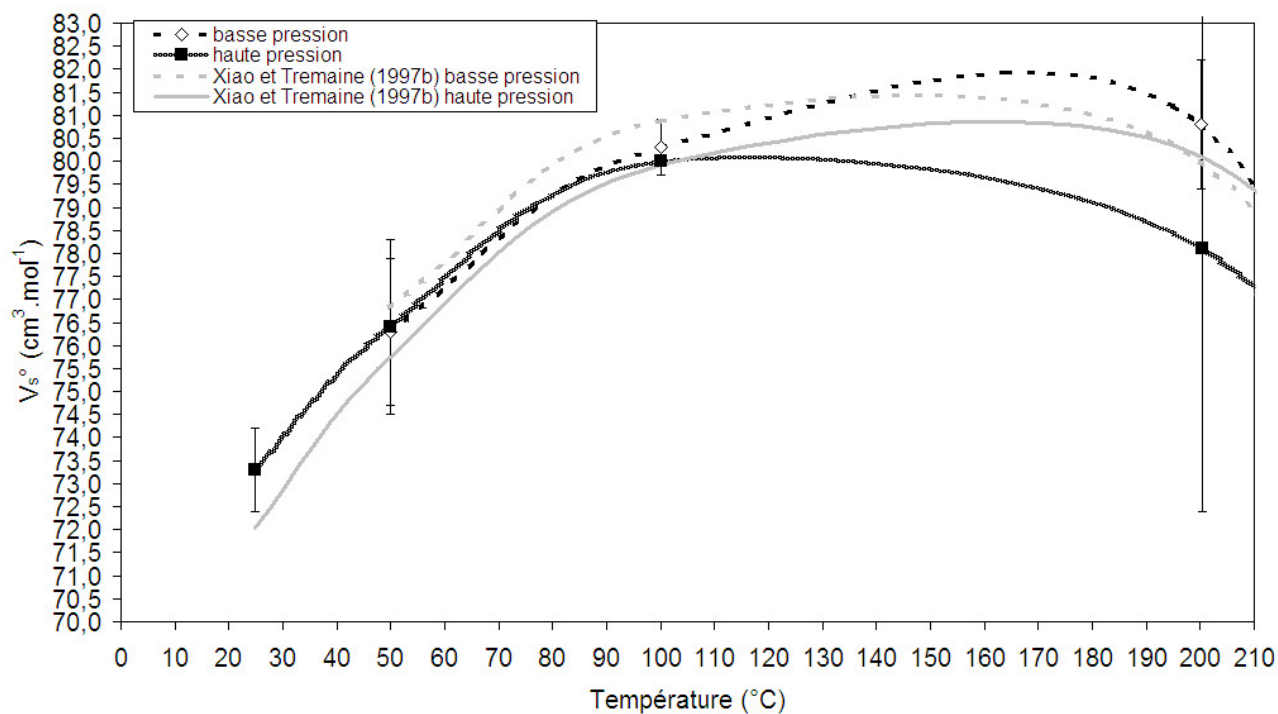


Figure I-51 : Détail de la Figure précédente.

Le comportement du V_s^0 du triflate de sodium est celui d'un électrolyte fort. Nos données sont en bon accord avec celles de la littérature à basse pression. En revanche, nos données expérimentales à haute pression (28-30 MPa) sont comparables avec les données à 20 MPa de Xiao et Tremaine (1997b), alors qu'elles devraient être légèrement supérieures. En effet, les volumes standard ont tendance à diminuer avec l'augmentation de pression ce qui n'est pas typique, mais ils restent néanmoins dans la limite de l'erreur de l'extrapolation. Nous avons déjà noté une tendance similaire dans les mesures de Xiao et Tremaine (1997b).

La **Figure I-52** montre l'évolution du paramètre B^V en fonction de la température, à basse et haute pression. Il ne semble montrer une régularité ni avec la température, ni avec la pression.

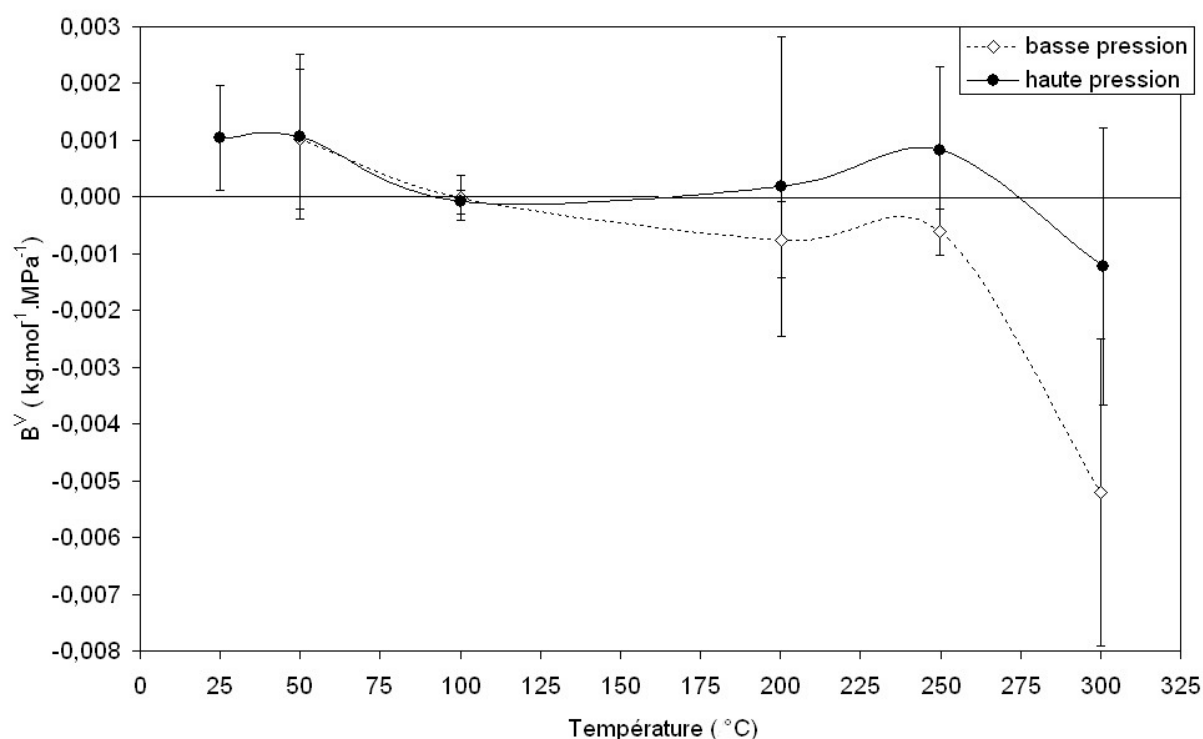


Figure I-52 : Évolution du paramètre B^V pour $\text{NaCF}_3\text{SO}_3(\text{aq})$ en fonction de la température et de la pression.

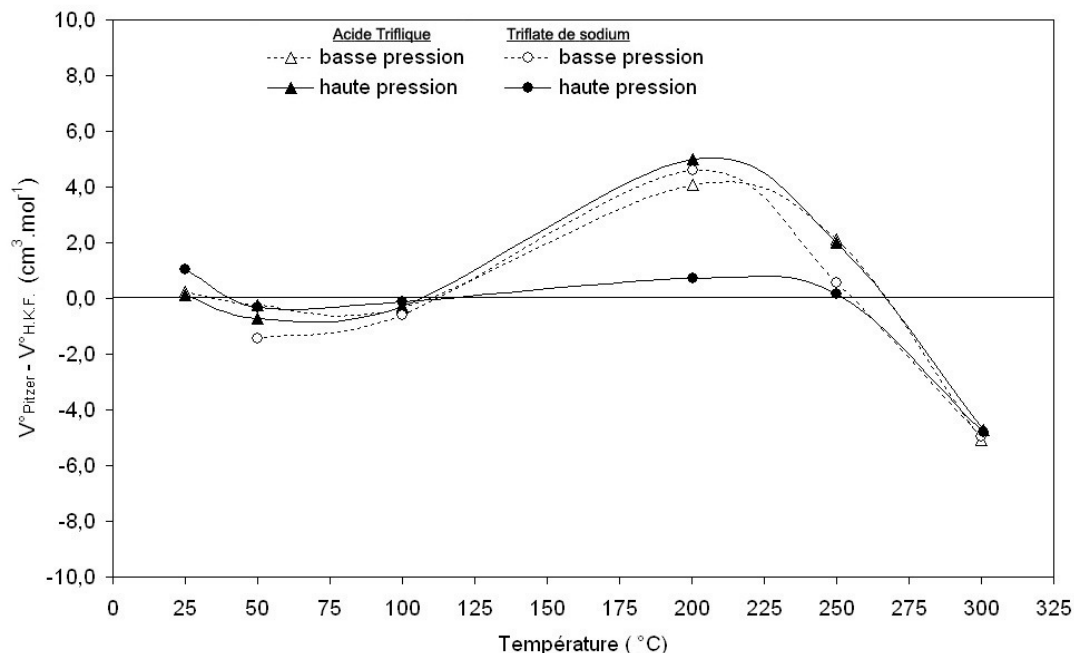
I.6.1.3. Corrélation à l'aide du modèle H.K.F.

Nous avons corrélé l'ensemble des volumes standard (basse et haute pression confondues) de l'acide triflique (**Tableau I-10**) et du triflate de sodium (**Tableau I-12**) à l'aide du modèle H.K.F. (**équation I-2-17**). Le **Tableau I-14** donne les valeurs des paramètres de corrélation, ainsi que leurs incertitudes, déterminées pour l'acide triflique et pour le triflate de sodium.

Tableau I-14 : Paramètres de corrélation du modèle H.K.F. pour $HCF_3SO_3(aq)$ et $NaCF_3SO_3(aq)$.

| | Acide triflique | | Triflate de sodium | |
|--|-----------------|------------------|--------------------|------------------|
| | Paramètre | Erreur paramètre | Paramètre | Erreur paramètre |
| a_1 (J.mol ⁻¹ .MPa ⁻¹) | 1 920,65 | 9 022,83 | 3 173,83 | 9 867,01 |
| a_2 (J.mol ⁻¹) | 82,2676 | 35,0886 | 80,9175 | 36,3258 |
| a_3 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ .MPa ⁻¹) | -0,256762 | 2,64203E-05 | -0,0353832 | 6,40922E-06 |
| a_4 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) | -882,715 | 323,925 | -1 250,190 | 705,390 |
| ω (J.mol ⁻¹) | 322 649,0 | 74 877,6 | 308 902,0 | 70 971,7 |
| Dév.st.pondérée | 3.29 | | 2.07 | |
| Dév.moy.pondérée | 2.13 | | 1.25 | |

Seul le paramètre a_1 fonction de la pression est vraiment mal défini dans les deux cas. La déviation standard pondérée pour les volumes standard calculés (V_s^0) est plus importante pour l'acide triflique (3.29) que pour le triflate de sodium (2.07). Dans les deux cas, la déviation moyenne pondérée est plus importante à basse pression qu'à haute pression. La **Figure I-53** montre les différences volumiques entre chacun des deux modes de corrélation. Pour l'acide triflique, seuls les volumes standard à 300°C sont revus légèrement à la hausse par le modèle H.K.F. En revanche, les volumes standard du triflate de sodium déterminés par le modèle H.K.F. sont dans l'incertitude expérimentale des volumes dérivés par l'équation de Pitzer.

**Figure I-53** : Différences volumiques observées pour l'acide triflique et le triflate de sodium, entre les volumes standard obtenus à l'aide du modèle de Pitzer et ceux obtenus à l'aide du modèle H.K.F., en fonction de la température et de la pression.

I.6.1.4. Volumes standard de l'anion triflate

Les volumes molaires standard de l'anion triflate peuvent être déterminés de deux manières différentes. D'une part, en utilisant la définition des propriétés conventionnelles (paragraphe I.1.3), les valeurs des volumes molaires standard de $HCF_3SO_3(aq)$ sont considérées égales à celles des volumes molaires standard de l'anion triflate $CF_3SO_3^-(aq)$. D'autre part, les volumes molaires standard de $CF_3SO_3^-(aq)$ sont calculés à partir des valeurs de V_s° pour $NaCF_3SO_3(aq)$ et pour $Na^+(aq)$. Xiao et Tremaine (1997b) prennent pour valeurs de $V_s^\circ(Na^+aq)$ celles de Hovey *et al.* (1988b) (**Tableau I-15**). Pour notre étude, nous avons utilisé des valeurs de $V_s^\circ(Na^+,aq)$ déterminées de trois façons différentes dans les conditions expérimentales de nos mesures volumiques de triflate de sodium (**Tableau I-15**). Deux modèles de corrélation ont été utilisés, le modèle révisé H.K.F. (Tanger et Helgeson, 1988) présenté dans le **Chapitre I.2** et le modèle S.O.C.W. que nous allons décrire brièvement. Sedlbauer *et al.* (2000) ont proposé un modèle différent de H.K.F. qui abandonne l'approche électrostatique de Born pour utiliser l'approche de la théorie de la fluctuation en solution (F.S.T.¹). Le modèle S.O.C.W. utilise le développement de l'équation du viriel pour décrire la différence entre les propriétés du soluté et du solvant.

Dans le **Tableau I-15**, nous avons calculé les données volumiques de l'anion chlorure à partir des modèles H.K.F. $[V_s^0(Cl_{HKF}^-)]$ et S.O.C.W. $[V_s^0(Cl_{SOCW}^-)]$, et nous les avons comparé avec les données expérimentales volumiques de l'acide chlorhydrique de Sharygin et Wood (1997) $[V_s^0(HCl_{SW})]$ en utilisant leurs corrélations. Il y a un bon accord entre les $V_s^0(HCl_{SW})$ et $V_s^0(Cl_{SOCW}^-)$ jusqu'à 250°C, alors que $V_s^0(HCl_{SW})$ et $V_s^0(Cl_{HKF}^-)$ coïncident seulement jusqu'à 100°C, à basse et haute pression. La différence entre les $V_s^0(Cl^-)$ des deux modèles et les $V_s^0(HCl_{SW})$ augmente avec l'élévation de température et la baisse de pression, avec un écart maximum à 300°C et basse pression. Ensuite, nous avons calculé $V_s^0(Na_{HKF}^+)$ et $V_s^0(Na_{SOCW}^+)$, que nous avons combiné avec $V_s^0(Cl_{HKF}^-)$ et $V_s^0(Cl_{SOCW}^-)$ respectivement, et comparés avec les données volumiques du chlorure de sodium compilées par Archer (1992) $[V_s^0(NaCl_{Archer})]$. La différence est quasi nulle jusqu'à 200°C à basse et haute pression, puis augmente avec l'augmentation de température et la baisse de pression. A basse pression, il y a un bon accord entre $V_s^0(Na_{SOCW}^+) + V_s^0(Cl_{SOCW}^-)$ et $V_s^0(NaCl_{Archer})$, mais la différence augmente avec l'augmentation de pression telle que l'écart entre $V_s^0(Na_{SOCW}^+) + V_s^0(Cl_{SOCW}^-)$ et $V_s^0(NaCl_{Archer})$ devient plus grand que celui entre $V_s^0(Na_{HKF}^+) + V_s^0(Cl_{HKF}^-)$ et $V_s^0(NaCl_{Archer})$. Enfin, nous avons calculé les données volumiques de Na^+ à partir des données expérimentales de Archer (1992) et de Sharygin et Wood (1997) telle que : $V_s^0(Na_{Archer-SW}^+) = V_s^0(NaCl_{Archer}) - V_s^0(HCl_{SW})$.

¹ Fluctuation Solution Theory.

Tableau I-15 : Volumes molaires standard (en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) (cf. texte pour explications).

| $T / ^\circ\text{C}$ | p / MPa | HCl (SW) Sharygin et Wood (1997) | Cl^- (SOCW) | Cl^- (HKF) | δ (SOCW) $\text{Cl}^- - \text{HCl}$ | δ (HKF) $\text{Cl}^- - \text{HCl}$ | NaCl Archer (1992) | Na^+ (SOCW) | Na^+ (HKF) | δ (SOCW) $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- - \text{NaCl}$ | δ (HKF) $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- - \text{NaCl}$ | Na^+ (Archer - SW) NaCl - HCl |
|----------------------|------------------|-------------------------------------|-------------------------|---------------------|---|--|-----------------------|-------------------------|------------------------|--|---|---|
| 25,00 | 0,1 | 17,81 | 17,9 | 17,3 | 0,09 | -0,51 | 16,61 | -1,3 | -1,2 | -0,01 | -0,51 | -1,2 |
| 49,95 | 0,1 | 17,91 | 17,8 | 17,6 | -0,11 | -0,31 | 17,96 | -0,3 | -0,2 | -0,46 | -0,56 | 0,0 |
| 100,05 | 1,1 | 15,42 | 14,9 | 16,1 | -0,52 | 0,68 | 17,03 | 1,2 | 0,4 | -0,93 | -0,53 | 1,6 |
| 200,25 | 2,6 | -3,78 | -3,4 | 3,0 | 0,38 | 6,78 | -0,21 | 1,7 | -1,7 | -1,49 | 1,51 | 3,6 |
| 249,95 | 10,5 | -26,08 | -25,3 | -15,5 | 0,78 | 10,58 | -23,76 | -0,7 | -4,9 | -2,24 | 3,36 | 2,3 |
| 300,05 | 10,6 | -90,21 | -100,9 | -79,7 | -10,69 | 10,51 | -100,80 | -10,7 | -14,9 | -10,80 | 6,20 | -10,6 |
| 24,95 | 31,0 | 18,11 | 18,1 | 17,7 | -0,01 | -0,41 | 18,01 | -0,1 | -0,1 | -0,01 | -0,41 | -0,1 |
| 49,95 | 27,5 | 18,18 | 18,1 | 17,7 | -0,08 | -0,48 | 19,02 | 0,6 | 0,7 | -0,32 | -0,62 | 0,8 |
| 100,05 | 27,5 | 15,94 | 15,7 | 16,4 | -0,24 | 0,46 | 18,34 | 1,8 | 1,2 | -0,84 | -0,74 | 2,4 |
| 200,35 | 28,5 | 0,22 | 1,9 | 6,1 | 1,68 | 5,88 | 5,03 | 1,9 | -0,5 | -1,23 | 0,57 | 4,8 |
| 249,85 | 28,0 | -17,81 | -15,4 | -9,0 | 2,41 | 8,81 | -14,41 | -0,5 | -3,4 | -1,49 | 2,01 | 3,4 |
| 300,65 | 27,7 | -54,75 | -58,3 | -51,2 | -3,55 | 3,55 | -65,02 | -8,0 | -11,4 | -1,28 | 2,42 | -10,3 |

modèle de corrélation SOCW (Sedlbauer *et al.*, 2000)

modèle de corrélation HKF (Tanger et Helgeson, 1988)

| $T / ^\circ\text{C}$ | p / MPa | Na^+ (Hovey <i>et al.</i> , 1988b) |
|----------------------|------------------|--|
| 10,00 | 0,1 | -2,21 |
| 25,00 | 0,1 | -1,27 |
| 40,00 | 0,1 | -0,44 |
| 55,00 | 0,1 | 0,12 |

Nous avons donc trois jeux de données volumiques pour Na^+ , $V_s^0(Na_{HKF}^+)$, $V_s^0(Na_{SOCW}^+)$ et $V_s^0(Na_{Archer-SW}^+)$ que nous allons combiner avec nos mesures de $V_s^0(NaCF_3SO_3)$ afin d'accéder à la contribution de l'anion triflate. Les **Figures I-54 et I-55** montrent l'évolution des volumes molaires standard de l'anion triflate à basse et haute pression, respectivement.

A haute température, les données volumiques de l'anion triflate dérivées des mesures de l'acide triflique diffèrent de celles dérivées des mesures du triflate de sodium et ce quelque soit la valeur volumique $V_s^0(Na^+)$ utilisée. Les données volumiques issues des expériences du triflate de sodium sont généralement plus grandes que celles issues de l'acide triflique et la différence s'accroît avec la baisse de pression. Nous pouvons raisonnablement écarter l'hypothèse d'erreurs expérimentales dans nos mesures et dans la synthèse de nos solutions, vu que nos données à haute température pour le triflate de sodium sont en accord avec les données de Xiao et Tremaine (1997b). Ce désaccord observé ne pouvant être imputé aux seules erreurs expérimentales, il peut être le fait de changements de spéciation (formation de paires d'ions dans les solutions de triflate de sodium) avec l'augmentation de température. Ceci a pour effet « d'augmenter » les volumes standard du triflate de sodium en fonction de la température. Par conséquent, il ne serait donc pas possible de déterminer les volumes molaires standard de l'anion triflate à partir des volumes du triflate de sodium et du cation Na^+ . Cette hypothèse reste cependant peu probable considérant la faible tendance de l'anion triflate (volumineux et faiblement chargé) à former des paires d'ions. Cette différence pourrait alors s'expliquer par des valeurs de $V_s^0(Na^+)$ trop négatives :

- soit les valeurs de $V_s^0(HCl)$ sont bien définies, et donc l'incertitude provient de la détermination des $V_s^0(NaCl)$. Cette éventualité n'est pas probable : vu le grand nombre de mesures volumiques sur $NaCl(aq)$ disponibles dans la littérature, des valeurs fiables pour $V_s^0(NaCl)$ peuvent être recommandées.
- soit les valeurs de $V_s^0(HCl)$ sont trop négatives, et alors les valeurs de $V_s^0(Na^+)$ issues de $V_s^0(NaCl)$ sont, elles aussi, trop négatives. Cette éventualité semble être la plus probable car il y a, effectivement, un manque de données expérimentales sur $V_s^0(HCl)$ dans la littérature.

Dans l'état actuel des connaissances, la valeur de $V_s^0(Na^+)$ la plus fiable à utiliser provient des données corrélées par Archer (1992) pour $V_s^0(NaCl)$ et par Sharygin et Wood (1997) pour $V_s^0(HCl)$.

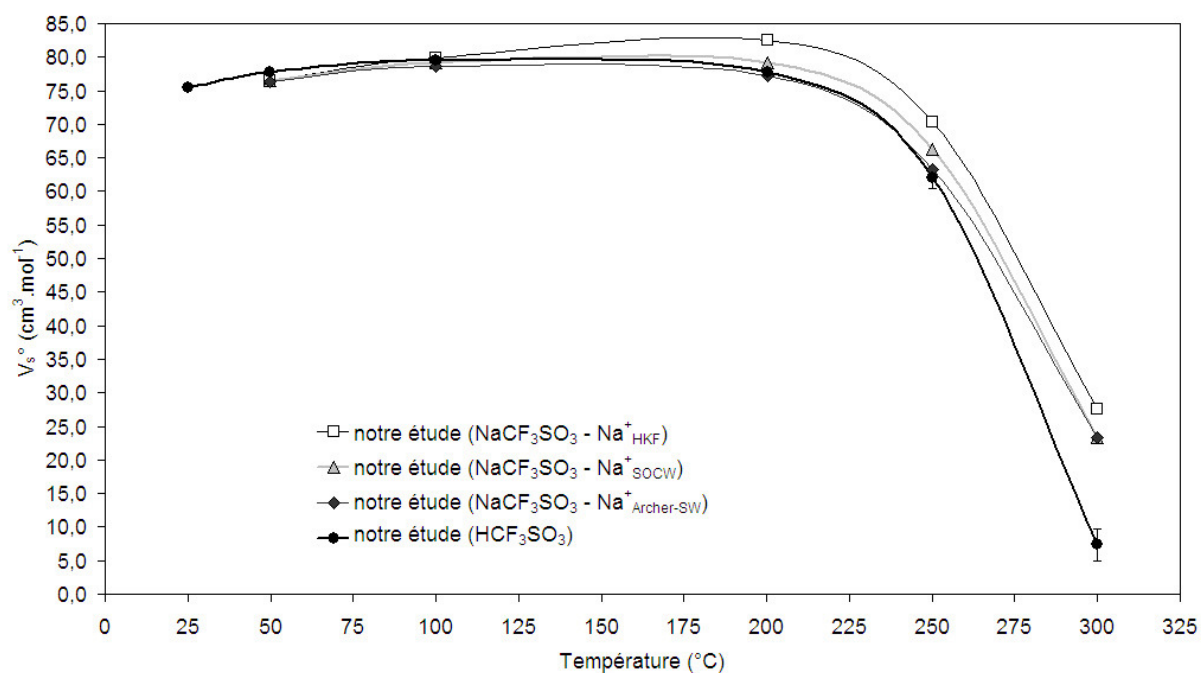


Figure I-54 : Évolution du volume standard de l'anion triflate en fonction de la température, à basse pression (proche de la pression de saturation de l'eau).

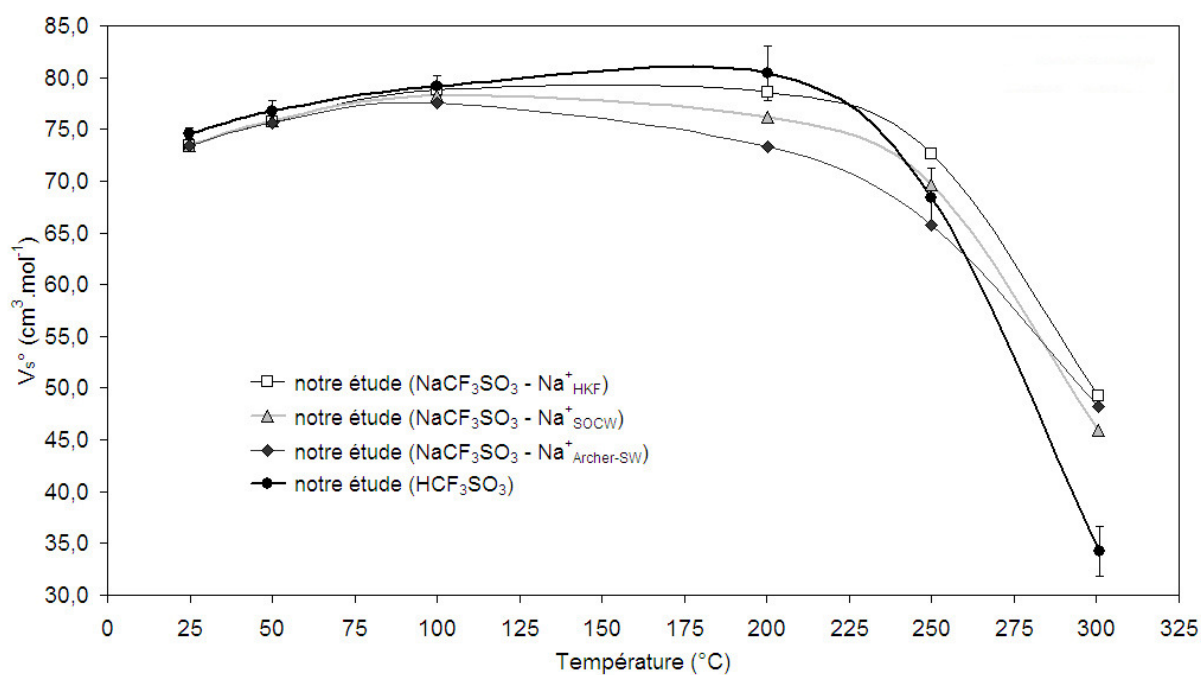


Figure I-55 : Évolution du volume standard de l'anion triflate en fonction de la température, à haute pression (28-30 MPa).

I.6.2. Électrolytes asymétriques (3:1) : $Ln(CF_3SO_3)_3$

L'équipe de Tremaine a réalisé des mesures expérimentales de densités pour des solutions de $La(CF_3SO_3)_3$ et $Gd(CF_3SO_3)_3$, de molalités comprises entre 0.06 et 0.7 mol.kg⁻¹, à 5, 25 et 45°C pour trois pressions (0.1, 7.0 et 30.0 MPa), à l'aide d'un densimètre commercial de type Anton Paar DMA (Xiao *et al.*, 1996). Des mesures volumétriques à plus haute température (100, 150 et 200°C) et pression (7 et 26 MPa) ont été réalisées uniquement pour des solutions de $Gd(CF_3SO_3)_3$, de molalités comprises entre 0.058 et 0.72 mol.kg⁻¹, à l'aide d'un densimètre à tube vibrant HT/HP (Xiao *et al.*, 1999).

I.6.2.1. Résultats expérimentaux, corrélation et extrapolation

Nos mesures de densités ont été réalisées sur quatre solutions de triflates de lanthanides, $La(CF_3SO_3)_3(aq)$ noté $LaT3$, $Nd(CF_3SO_3)_3(aq)$ noté $NdT3$, $Gd(CF_3SO_3)_3(aq)$ noté $GdT3$ et $Yb(CF_3SO_3)_3(aq)$ noté $YbT3$, à 25, 50, 100, 150, 200, 250 et 300°C, à une pression proche de la pression de saturation de l'eau (0.0032, 0.012, 0.10, 1.55, 3.98, 8.59 MPa) que nous appellerons de nouveau *basse pression* et à *haute pression* (entre 28 et 30 MPa). Les solutions étudiées sont de molalités 0.025, 0.05, 0.15 et 0.3 mol.kg⁻¹. Afin d'éviter l'hydrolyse aux températures élevées (*cf. chapitre I-3*), nos solutions de triflates de lanthanides contiennent un excès d'acide triflique. Nous mesurons donc la densité du mélange ternaire $\Delta\rho_{mix}$ (eau + triflate de lanthanide + acide triflique) et, à partir de la règle de Young et Smith (1954) (**relation I-3-2**), nous en déduisons le volume molaire apparent du triflate de lanthanide. Les valeurs des volumes molaires apparents d'acide triflique (V_a^ϕ) à la concentration du sel de lanthanide sont obtenues par interpolation de nos valeurs pour le système eau + acide triflique.

Le volume molaire apparent du triflate de lanthanide étudié V_s^ϕ est représenté en fonction de la racine carrée de la force ionique I . Pour les électrolytes de type 3:1, la force ionique (**relation générale I-2-2**) est égale à six fois la molalité : $I = 6 \times m$. En **Annexe I.1** sont données les valeurs des molalités en triflates de lanthanides, des différences de densité des solutions ternaires $\Delta\rho_{mix}$, des volumes molaires apparents des triflates de lanthanides V_s^ϕ , des molalités en acide triflique en excès dans la solution, ainsi que des volumes molaires apparents du mélange ternaire.

Les volumes molaires apparents de $Ln(CF_3SO_3)_3(aq)$ sont de nouveau corrélés, à température et pression constantes, en fonction de la molalité en utilisant le modèle d'interaction ionique de Pitzer (équation **I-2-8**), de façon similaire aux données pour $HCF_3SO_3(aq)$ et $NaCF_3SO_3(aq)$. Dans le cas d'un électrolyte de type 3:1, l'équation (**I-2-8**) s'écrit :

$$V_2^\phi = V_2^0 + 6 \frac{A_{DH}^V}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) + 6RT[B^V m + C^V m^2], \text{ avec } B^V = \beta^{(0)V} + 2\beta^{(1)V} f(I)$$

Les paramètres V_s^0 , $\beta^{(0)V}$, $\beta^{(1)V}$ et C^V sont obtenus à partir des corrélations isothermes et isobariques des volumes molaires apparents en utilisant la régression pondérée des moindres carrés.

Les poids des données individuelles sont basés sur l'erreur estimée à partir de l'incertitude sur la constante d'étalonnage K et l'erreur sur la mesure due à la dispersion des lignes de base et du plateau. Les données présentées pour les triflates de lanthanides sont disponibles sur une gamme de concentration restreinte (jusqu'à 0.3 mol.kg^{-1}). Comme pour les solutions d'acide triflique et de triflate de sodium, seuls deux paramètres de corrélation sont donc pris en compte : V° et $\beta^{(0)V}$. Les corrélations réalisées à l'aide de quatre paramètres ajustables (V° , $\beta^{(0)V}$ et $\beta^{(1)V}$ ou C^V) conduisaient, dans tous les cas, à une erreur disproportionnée sur la valeur du volume standard, et les paramètres étaient par ailleurs très mal définis. Notons aussi que l'incertitude sur les deux concentrations (molalité en triflate de lanthanide et molalité en acide triflique) est prise en considération pour déterminer les facteurs de pondération dans nos corrélations.

Les **Tableaux I-16, I-17, I-18 et I-19** listent, pour chaque triflate de lanthanide étudié, les valeurs de la pente de Debye-Hückel A_{DH}^V (relation **I-2-8**), le volume standard V_s° (en $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$), l'erreur sur le volume standard σV_s° reflétant la dispersion des points expérimentaux, la déviation standard de corrélation sy , le paramètre B^V obtenu à partir de la corrélation par l'équation (**I-2-7**) ($\beta^{(1)} = C^{(v)} = 0$), l'erreur sur le paramètre B^V (σB^V), la densité ρ_w et la compressibilité κ_w (paragraphe **I.1.4**) de l'eau, et enfin la fonction de Born Q (relation **I-2-12**).

Tableau I-16 : Paramètres de corrélation de l'équation de Pitzer pour $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3(\text{aq})$ (cf. texte pour explications).

| T /°C | p /MPa | A_{DH}^V /cm ³ .mol ⁻¹ | V_s° /cm ³ .mol ⁻¹ | σV_s° /cm ³ .mol ⁻¹ | sy /cm ³ .mol ⁻¹ | B^V /kg.mol ⁻¹ .MPa ⁻¹ | σB^V /kg.mol ⁻¹ .MPa ⁻¹ | ρ_w /kg.m ⁻³ | κ_w /MPa ⁻¹ | Q Born |
|------------|-------------|---|--|---|---|---|--|---------------------------------|----------------------------------|----------|
| 49,9 | 0,1 | 2,359 | 195,8 | 2,2 | 1,2 | -4,0048E-04 | 6,2200E-04 | 988,1 | 4,42E-04 | 7,21E-06 |
| 100,0 | 1,1 | 4,097 | 192,3 | 0,9 | 1,4 | -9,4273E-04 | 2,0421E-04 | 958,8 | 4,89E-04 | 1,16E-05 |
| 200,3 | 2,7 | 14,970 | 154,5 | 11,8 | 7,5 | -3,1692E-03 | 1,8625E-03 | 865,3 | 8,76E-04 | 3,80E-05 |
| 249,8 | 5,3 | 33,830 | 73,7 | 7,3 | 4,0 | -7,5204E-03 | 1,0563E-03 | 800,8 | 1,43E-03 | 8,21E-05 |
| 249,9 | 10,4 | 31,290 | 94,9 | 7,4 | 8,7 | -7,9393E-03 | 1,2203E-03 | 806,3 | 1,35E-03 | 7,61E-05 |
| 300,0 | 10,6 | 99,570 | -117,1 | 3,7 | 3,0 | -3,0782E-02 | 6,3414E-04 | 716,6 | 3,01E-03 | 2,31E-04 |
| 24,9 | 31,1 | 1,736 | 186,4 | 1,6 | 1,4 | 6,4544E-04 | 5,8246E-04 | 1011,0 | 4,19E-04 | 5,56E-06 |
| 49,9 | 27,8 | 2,196 | 196,7 | 3,6 | 2,7 | -8,8757E-04 | 1,0560E-03 | 999,8 | 4,11E-04 | 6,69E-06 |
| 100,0 | 27,4 | 3,677 | 203,0 | 0,4 | 0,6 | -1,1941E-03 | 1,0243E-04 | 970,7 | 4,49E-04 | 1,04E-05 |
| 200,3 | 28,6 | 11,960 | 156,8 | 6,0 | 2,4 | -2,1104E-03 | 9,4085E-04 | 883,4 | 7,38E-04 | 3,06E-05 |
| 249,9 | 27,6 | 24,790 | 102,0 | 5,0 | 5,3 | -5,3291E-03 | 8,4715E-04 | 823,5 | 1,12E-03 | 6,08E-05 |
| 300,7 | 27,7 | 62,970 | -43,8 | 16,0 | 13,6 | -1,5172E-02 | 2,5181E-03 | 746,1 | 2,06E-03 | 1,48E-04 |

Tableau I-17 : Paramètres de corrélation de l'équation de Pitzer pour $Nd(CF_3SO_3)_3(aq)$ (cf. texte pour explications).

| T /°C | p /MPa | A_{DH}^V /cm ³ .mol ⁻¹ | V_s° /cm ³ .mol ⁻¹ | σV_s° /cm ³ .mol ⁻¹ | sy /cm ³ .mol ⁻¹ | B^V /kg.mol ⁻¹ .MPa ⁻¹ | σB^V /kg.mol ⁻¹ .MPa ⁻¹ | ρ_w /kg.m ⁻³ | κ_w /MPa ⁻¹ | Q Born |
|------------|-------------|---|--|---|---|---|--|---------------------------------|----------------------------------|----------|
| 24,9 | 0,1 | 1,830 | 179,9 | 1,7 | 0,8 | -2,2346E-03 | 5,3945E-04 | 997,1 | 4,53E-04 | 5,93E-06 |
| 49,9 | 0,1 | 2,359 | 189,7 | 4,2 | 3,6 | -6,2655E-04 | 1,3429E-03 | 988,1 | 4,42E-04 | 7,21E-06 |
| 100,0 | 1,1 | 4,098 | 198,1 | 1,9 | 1,1 | -2,0317E-03 | 9,5499E-04 | 958,8 | 4,89E-04 | 1,16E-05 |
| 200,3 | 2,7 | 14,970 | 149,9 | 6,0 | 5,1 | -3,5570E-03 | 1,0234E-03 | 865,3 | 8,76E-04 | 3,80E-05 |
| 250,1 | 5,3 | 34,040 | 82,6 | 17,4 | 7,2 | -1,0481E-02 | 3,3555E-03 | 800,3 | 1,44E-03 | 8,26E-05 |
| 24,9 | 30,3 | 1,739 | 181,0 | 1,3 | 1,2 | -1,7378E-03 | 5,2801E-04 | 1010,0 | 4,20E-04 | 5,57E-06 |
| 49,9 | 27,6 | 2,198 | 193,0 | 2,6 | 2,0 | -9,7179E-04 | 7,8561E-04 | 999,7 | 4,11E-04 | 6,70E-06 |
| 100,0 | 27,3 | 3,677 | 196,4 | 0,5 | 0,8 | -9,4768E-04 | 1,3709E-04 | 970,6 | 4,49E-04 | 1,04E-05 |
| 99,9 | 30,6 | 3,629 | 184,7 | 2,1 | 2,0 | -1,9206E-03 | 5,9141E-04 | 972,1 | 4,45E-04 | 1,03E-05 |
| 200,3 | 28,6 | 11,970 | 158,5 | 2,9 | 2,9 | -3,4532E-03 | 4,9369E-04 | 883,4 | 7,38E-04 | 3,06E-05 |
| 249,9 | 27,6 | 24,780 | 96,3 | 8,9 | 7,5 | -4,0581E-03 | 1,3501E-03 | 823,5 | 1,12E-03 | 6,07E-05 |
| 300,7 | 27,9 | 62,750 | -52,4 | 12,9 | 12,4 | -1,3317E-02 | 1,8647E-03 | 746,3 | 2,05E-03 | 1,47E-04 |

Tableau I-18 : Paramètres de corrélation de l'équation de Pitzer pour $Gd(CF_3SO_3)_3(aq)$ (cf. texte pour explications).

| T /°C | p /MPa | A_{DH}^V /cm ³ .mol ⁻¹ | V_s° /cm ³ .mol ⁻¹ | σV_s° /cm ³ .mol ⁻¹ | sy /cm ³ .mol ⁻¹ | B^V /kg.mol ⁻¹ .MPa ⁻¹ | σB^V /kg.mol ⁻¹ .MPa ⁻¹ | ρ_w /kg.m ⁻³ | κ_w /MPa ⁻¹ | Q Born |
|------------|-------------|---|--|---|---|---|--|---------------------------------|----------------------------------|----------|
| 24,9 | 0,1 | 1,830 | 181,8 | 1,3 | 0,9 | 1,2450E-04 | 4,5247E-04 | 997,1 | 4,53E-04 | 5,93E-06 |
| 49,9 | 0,1 | 2,359 | 187,5 | 1,2 | 0,6 | -1,4542E-04 | 3,5480E-04 | 988,1 | 4,42E-04 | 7,21E-06 |
| 100,0 | 1,1 | 4,097 | 194,7 | 0,6 | 0,8 | -1,4311E-03 | 1,6405E-04 | 958,8 | 4,89E-04 | 1,16E-05 |
| 200,3 | 2,7 | 14,970 | 150,0 | 3,5 | 2,9 | -3,4168E-03 | 6,2890E-04 | 865,3 | 8,76E-04 | 3,80E-05 |
| 250,1 | 5,3 | 34,040 | 61,8 | 9,3 | 7,5 | -8,2069E-03 | 1,5775E-03 | 800,3 | 1,44E-03 | 8,25E-05 |
| 300,0 | 10,6 | 99,620 | -136,6 | 12,8 | 13,2 | -3,1075E-02 | 3,4596E-03 | 716,6 | 3,01E-03 | 2,31E-04 |
| 24,9 | 30,3 | 1,739 | 183,4 | 0,8 | 0,7 | 3,9005E-04 | 2,8170E-04 | 1010,0 | 4,20E-04 | 5,57E-06 |
| 49,9 | 27,8 | 2,196 | 187,8 | 1,1 | 0,6 | 1,8143E-04 | 3,3976E-04 | 999,8 | 4,11E-04 | 6,69E-06 |
| 100,0 | 27,2 | 3,677 | 192,7 | 0,8 | 0,5 | -7,9999E-04 | 2,0367E-04 | 970,6 | 4,49E-04 | 1,04E-05 |
| 99,9 | 30,4 | 3,631 | 188,9 | 1,7 | 1,0 | -9,1647E-04 | 3,5898E-04 | 972,0 | 4,45E-04 | 1,03E-05 |
| 200,3 | 28,3 | 12,000 | 144,2 | 10,9 | 6,1 | -8,9159E-04 | 1,8510E-03 | 883,2 | 7,40E-04 | 3,07E-05 |
| 249,9 | 27,5 | 24,830 | 99,7 | 6,1 | 6,0 | -5,8497E-03 | 9,5816E-04 | 823,4 | 1,12E-03 | 6,08E-05 |
| 300,7 | 27,6 | 63,120 | -58,0 | 15,9 | 16,3 | -1,4609E-02 | 2,1932E-03 | 745,9 | 2,06E-03 | 1,48E-04 |

Tableau I-19 : Paramètres de corrélation de l'équation de Pitzer pour $Yb(CF_3SO_3)_3(aq)$ (cf. texte pour explications).

| T /°C | p /MPa | A_{DH}^V /cm ³ .mol ⁻¹ | V_s° /cm ³ .mol ⁻¹ | σV_s° /cm ³ .mol ⁻¹ | sy /cm ³ .mol ⁻¹ | B^V /kg.mol ⁻¹ .MPa ⁻¹ | σB^V /kg.mol ⁻¹ .MPa ⁻¹ | ρ_w /kg.m ⁻³ | κ_w /MPa ⁻¹ | Q Born |
|------------|-------------|---|--|---|---|---|--|---------------------------------|----------------------------------|----------|
| 24,9 | 0,1 | 1,830 | 172,6 | 1,2 | 0,9 | -1,0391E-03 | 4,3441E-04 | 997,1 | 4,53E-04 | 5,93E-06 |
| 49,9 | 0,1 | 2,359 | 189,3 | 2,3 | 2,1 | -2,6080E-04 | 8,0179E-04 | 988,1 | 4,42E-04 | 7,21E-06 |
| 100,0 | 1,1 | 4,097 | 202,0 | 0,8 | 0,9 | -1,2403E-03 | 1,9735E-04 | 958,8 | 4,89E-04 | 1,16E-05 |
| 200,3 | 2,7 | 14,970 | 146,8 | 5,4 | 8,3 | -2,2194E-03 | 9,1213E-04 | 865,3 | 8,76E-04 | 3,79E-05 |
| 250,1 | 5,3 | 34,040 | 44,6 | 8,6 | 5,6 | -8,7107E-03 | 1,6103E-03 | 800,4 | 1,44E-03 | 8,25E-05 |
| 300,0 | 10,6 | 99,520 | -121,6 | 20,5 | 19,9 | -3,2053E-02 | 1,1093E-02 | 716,7 | 3,01E-03 | 2,31E-04 |
| 24,9 | 30,4 | 1,738 | 174,6 | 1,3 | 1,3 | -6,2785E-04 | 4,6113E-04 | 1010,0 | 4,19E-04 | 5,57E-06 |
| 49,9 | 27,8 | 2,196 | 191,6 | 2,0 | 1,3 | -3,5080E-04 | 6,1511E-04 | 999,8 | 4,11E-04 | 6,69E-06 |
| 99,9 | 30,6 | 3,629 | 178,8 | 3,2 | 3,7 | -1,2518E-03 | 8,0941E-04 | 972,1 | 4,45E-04 | 1,03E-05 |
| 200,3 | 28,3 | 11,990 | 150,2 | 2,9 | 1,3 | -1,9582E-03 | 5,2296E-04 | 883,2 | 7,39E-04 | 3,07E-05 |
| 249,9 | 27,4 | 24,840 | 94,9 | 6,1 | 4,7 | -5,2793E-03 | 9,8747E-04 | 823,4 | 1,12E-03 | 6,09E-05 |
| 300,7 | 27,6 | 63,140 | -57,5 | 15,3 | 17,2 | -1,4918E-02 | 2,1327E-03 | 745,9 | 2,06E-03 | 1,48E-04 |

Les volumes standard sont, dans l'ensemble, corrélés avec une précision raisonnable. La **Figure I-56** montre, pour chaque triflate de lanthanide, l'évolution du coefficient B^V en fonction de la température, à basse et haute pression. Le paramètre B^V montre une évolution reproductible avec la température et de la pression.

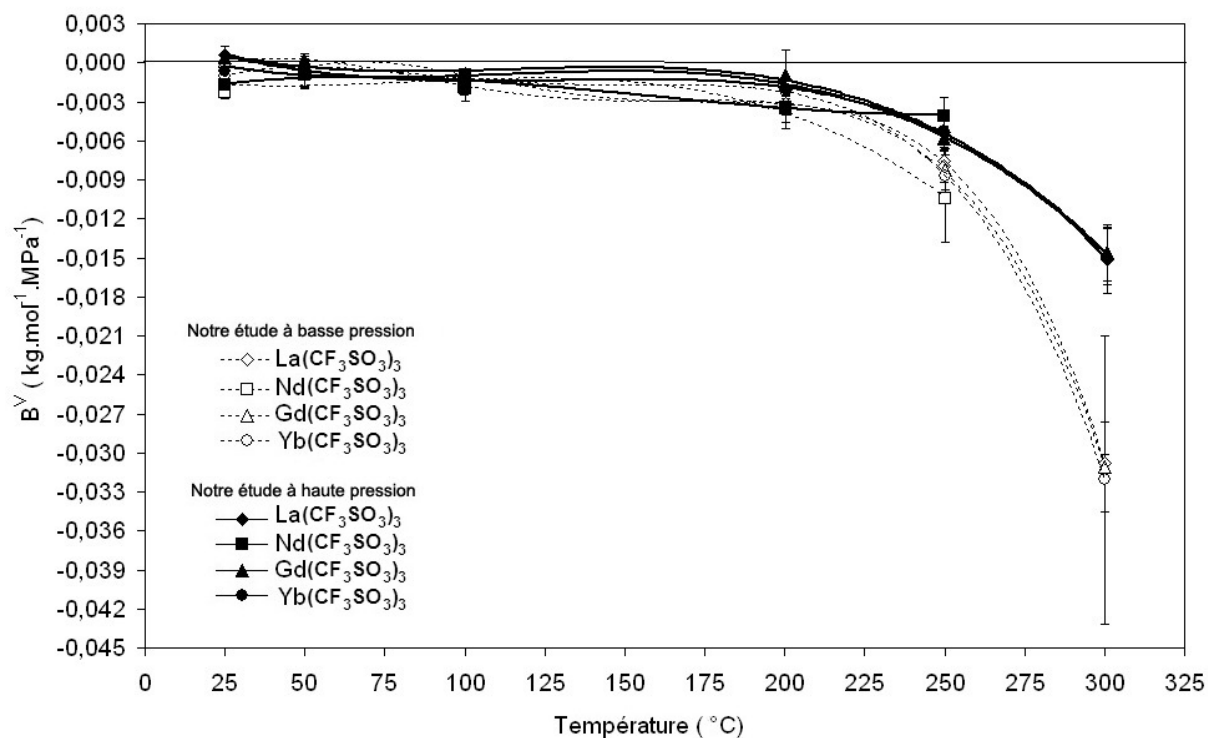


Figure I-56 : Évolution du paramètre B^V pour $(La, Nd, Gd, Yb)CF_3SO_3(aq)$ en fonction de la température et de la pression.

L'équation de Pitzer pour un électrolyte de type 3:1 est également utilisée dans la littérature (Xiao *et al.*, 1996, 1999). Cependant, comme les auteurs réalisent des mesures volumiques dans une gamme de concentration plus étendue que la nôtre (jusqu'à 0.7 mol.kg^{-1}), ils ont inclus dans l'équation de Pitzer les deux paramètres d'interaction binaire $\beta^{(0)V}$ et $\beta^{(1)V}$ (fonction de la force ionique).

Dans les **Tableaux I-20** et **I-21**, nos valeurs de $V_s^0[La(CF_3SO_3)_3]$ et de $V_s^0[Gd(CF_3SO_3)_3]$ sont comparées avec celles mesurées par Xiao *et al.* (1996, 1999). Nos valeurs sont globalement en bon accord avec celles de la littérature, tout en étant légèrement inférieures.

Tableau I-20 : Comparaison de nos volumes standard de $La(CF_3SO_3)_3(aq)$ avec ceux de la littérature.

| T /°C | p /MPa | $V_s^\circ / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ Notre étude | $V_s^\circ / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ Xiao <i>et al.</i> (1996) |
|------------|-------------|--|--|
| 25,0 | 0,1 | / | 191,5 |
| 45,0 | 0,1 | / | 195,2 |
| 50,0 | 0,1 | 195,8 | / |
| 25,0 | 30,0 | 186,4 | 194,0 |
| 45,0 | 30,0 | / | 197,1 |
| 50,0 | 27,8 | 196,7 | / |

Tableau I-21 : Comparaison de nos volumes standard de $Gd(CF_3SO_3)_3(aq)$ avec ceux de la littérature.

| T /°C | p /MPa | $V_s^\circ / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ Notre étude | $V_s^\circ / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ Xiao <i>et al.</i> (1996) | $V_s^\circ / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ Xiao <i>et al.</i> (1999) |
|------------|-------------|--|--|--|
| 25,0 | 0,1 | 181,8 | 189,6 | 189,5 |
| 45,0 | 0,1 | / | 194,1 | 192,6 |
| 50,0 | 0,1 | 187,5 | / | / |
| 65,0 | 0,1 | / | / | 193,9 |
| 100,0 | 1,1 | 194,7 | / | 193,2 |
| 150,0 | 1,1 | / | / | 185,6 |
| 200,0 | 2,7 | 150,0 | / | 163,6 |
| 25,0 | 30,3 | 183,4 | 191,7 | 192,7 (25 MPa) |
| 45,0 | / | / | 195,66 (30 MPa) | 194,8 (25 MPa) |
| 50,0 | 27,8 | 187,8 | / | / |
| 65,0 | 25,0 | / | / | 195,4 |
| 100,0 | / | 192,7 (27 MPa) 188,9 (30 MPa) | / | 194 (25 MPa) |
| 150,0 | 25,0 | / | / | 186,3 |
| 200,0 | / | 144,2 (28 MPa) | / | 167 (25 MPa) |

Enfin, les **Figures I-57 à I-61** montrent respectivement les volumes molaires apparents des quatre triflates de lanthanides en fonction de \sqrt{I} , à 50, 100, 200 250 et 300°C, à basse et haute pression, ainsi que les données de la littérature. Les valeurs à dilution infinie sont celles déterminées à l'aide de l'équation de Pitzer. Un examen détaillé des mesures volumiques à 25°C est présenté plus tard.

Les mesures réalisées à 50°C (**Figures I-57a à I-57d**) montrent une répartition différente des volumes standard observés à 25°C sur les chlorures et perchlorates de lanthanides (**Figures I-7 et I-8**) :

$V_{La(CF_3SO_3)_3}^0 > V_{Nd(CF_3SO_3)_3}^0 \geq V_{Yb(CF_3SO_3)_3}^0 > V_{Gd(CF_3SO_3)_3}^0$. En effet, dans le **Chapitre I-3**, nous avons remarqué que le *tetrad effect* était toujours présent avec l'élévation de température, et ce jusqu'à environ 80°C, mais nous ne savons pas si cet effet continue pour des températures supérieures à 100°C. Cependant, rien ne peut justifier une telle répartition à 50°C. Quoiqu'il en soit, nos mesures et l'erreur sur les mesures ne nous permettent pas de faire la distinction entre chacun des quatre lanthanides. Xiao *et al.* (1996) ont réalisé des mesures de $V_{La(CF_3SO_3)_3}^\phi$ et de $V_{Gd(CF_3SO_3)_3}^\phi$, à 45°C et 0.1 MPa. Nos mesures de $V_{La(CF_3SO_3)_3}^\phi$ (**Figure I-57a**), ainsi que l'extrapolation à dilution infinie sont en

bon accord avec celles de Xiao *et al.* (1996) : nos valeurs sont très légèrement supérieures à celles de la littérature, ce qui est logique vu que ces dernières sont réalisées à 45°C. En revanche, nos valeurs de $V_{Gd(CF_3SO_3)_3}^\phi$ (**Figure I-57c**) sont en-dessous de celles la littérature.

A 100°C et basse pression, nous avons eu des problèmes expérimentaux, notamment des perturbations sur la vibration du tube. Aussi, nous observons une répartition des volumes standard des triflates de lanthanides « inversée » par rapport à celle de 25°C et 0.1 MPa (*tetrad effect*). Soulignons que notre $V_{Gd(CF_3SO_3)_3}^0$ (**Figure I-58c**) est très proche de celui de Xiao *et al.* (1999). A 100°C et haute pression, nous avons deux jeux de mesures pour les triflates de néodyme et de gadolinium, effectués à des temps différents (**Figures I-58b et I-58c**). On remarque la très bonne répétition dans le temps des mesures de volumes molaires apparents du triflate de gadolinium, ainsi que le bonne cohérence avec les données de Xiao *et al.* (1999). En revanche, les mesures volumiques du triflate de néodyme sont différentes. On note que les mesures réalisées à plus haute pression (30 MPa) sont systématiquement inférieures à celles réalisées à 27 MPa, ce qui ne semble pas trop logique.

Sur la **Figure I-59c**, nos mesures expérimentales de $V_{Gd(CF_3SO_3)_3}^\phi$ à 200°C et basse pression sont pratiquement identiques à celles de Xiao *et al.* (1999). Cependant, le volume à dilution infinie que nous en déduisons est différent de celui déduit par Xiao *et al.* (1999) : 15 cm³.mol⁻¹ maximum de différence pour la pression la plus faible (2.72 MPa). Cette différence reflète un choix de corrélation différent : deux paramètres (V_s^0 et $\beta^{(0)}$) dans notre étude, contre trois (V_s^0 , $\beta^{(0)}$ et $\beta^{(1)}$) pour Xiao *et al.* (1999).

Enfin, les mesures à 300°C et haute pression (**Figure I-61**) mettent en évidence deux groupes suivant les valeurs des volumes standard : le groupe de terres rares légères (lanthane et néodyme) et celui des Terres Rares lourdes (gadolinium et ytterbium). On ne retrouve pas le *tetrad effect* observé à basse température.

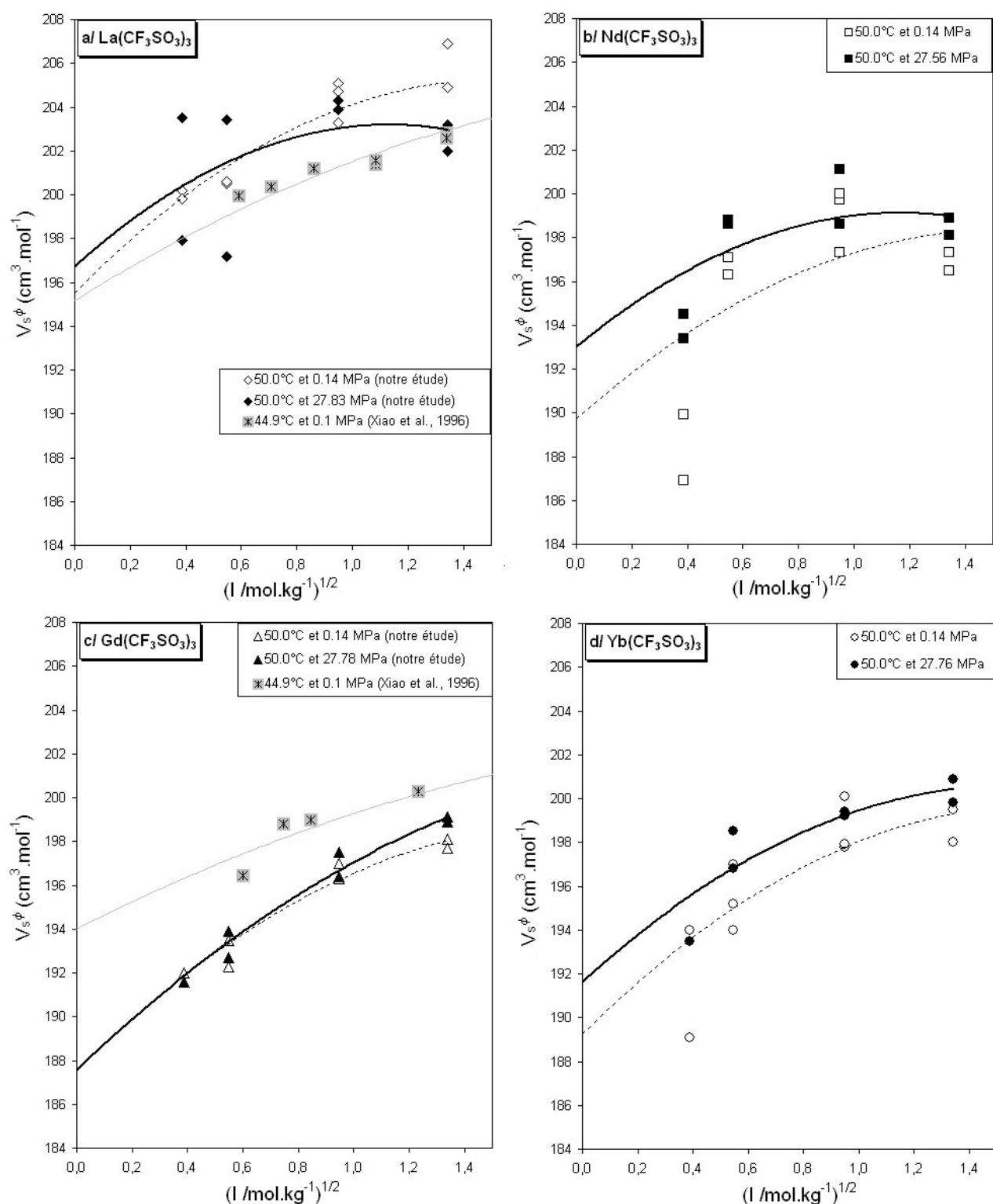


Figure I-57 : Volumes molaires apparents en fonction de $I^{1/2}$ pour $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (a), $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (b), $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (c) et pour $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (d), à 50 °C, à basse et haute pressions.

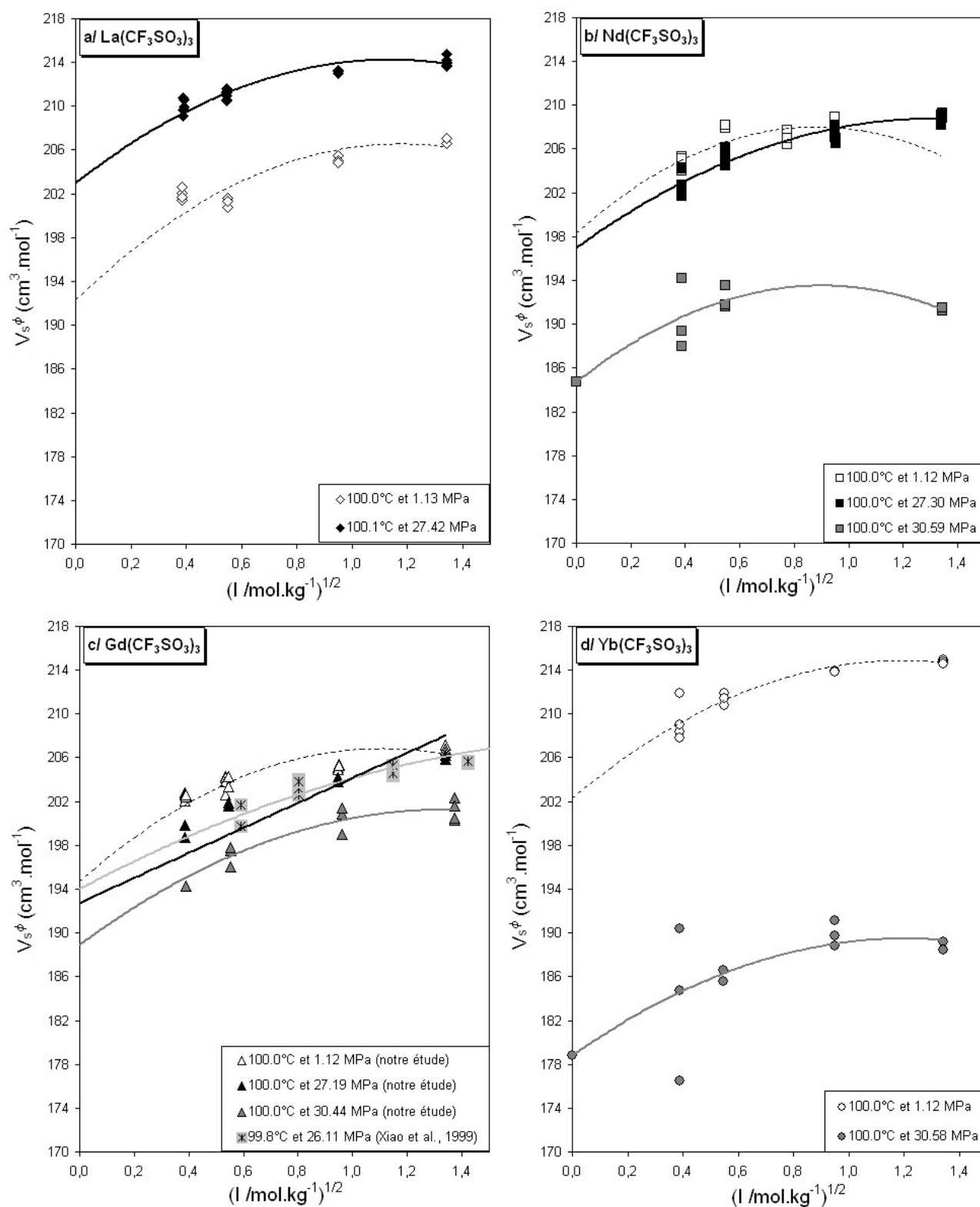


Figure I-58 : Volumes molaires apparents en fonction de $I^{1/2}$ pour $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (a), $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (b), $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (c) et pour $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (d), à 100 °C, à basse et haute pressions.

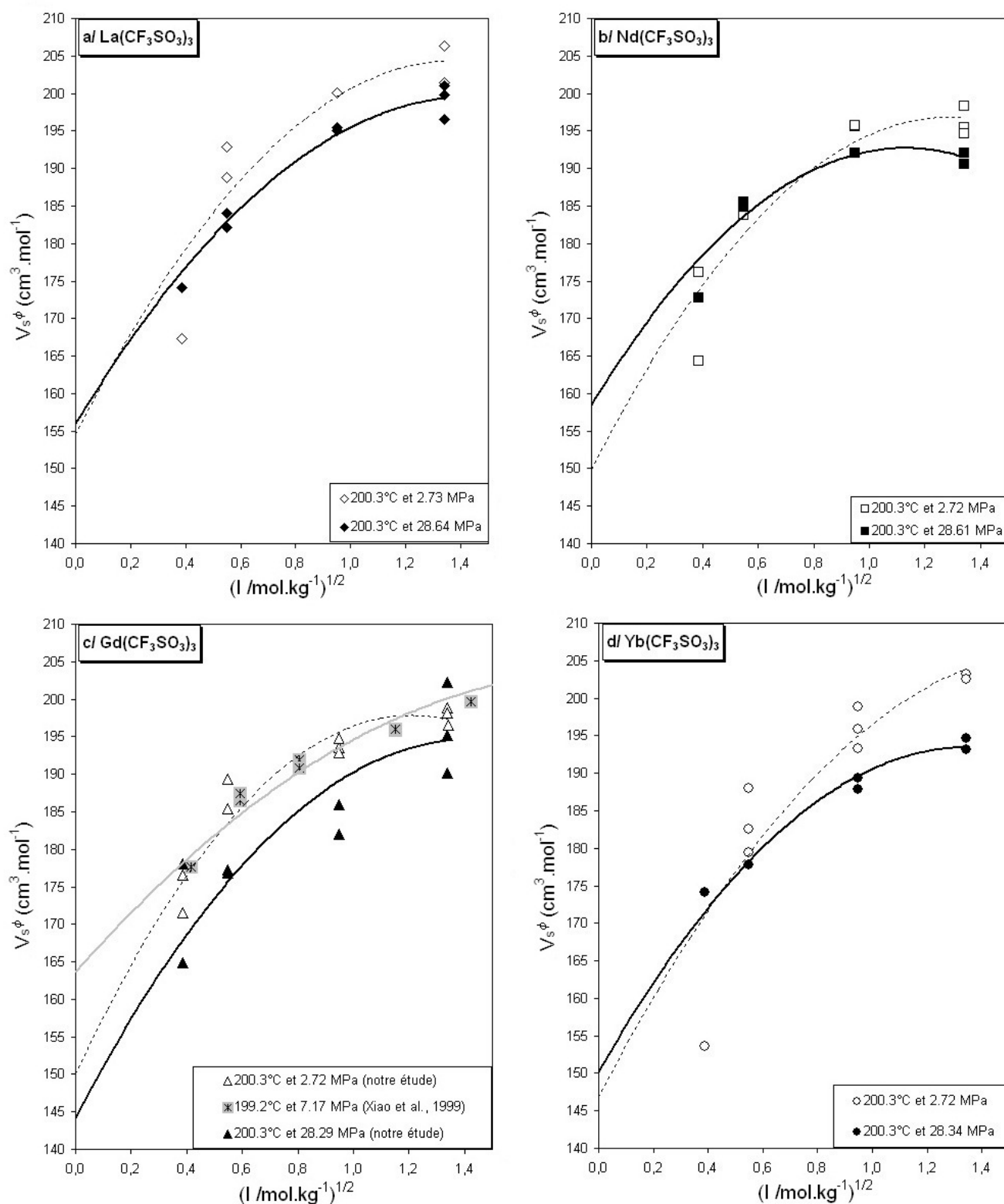


Figure I-59 : Volumes molaires apparents en fonction de $l^{1/2}$ pour $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (a), $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (b), $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (c) et pour $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (d), à 200 °C, à basse et haute pressions.

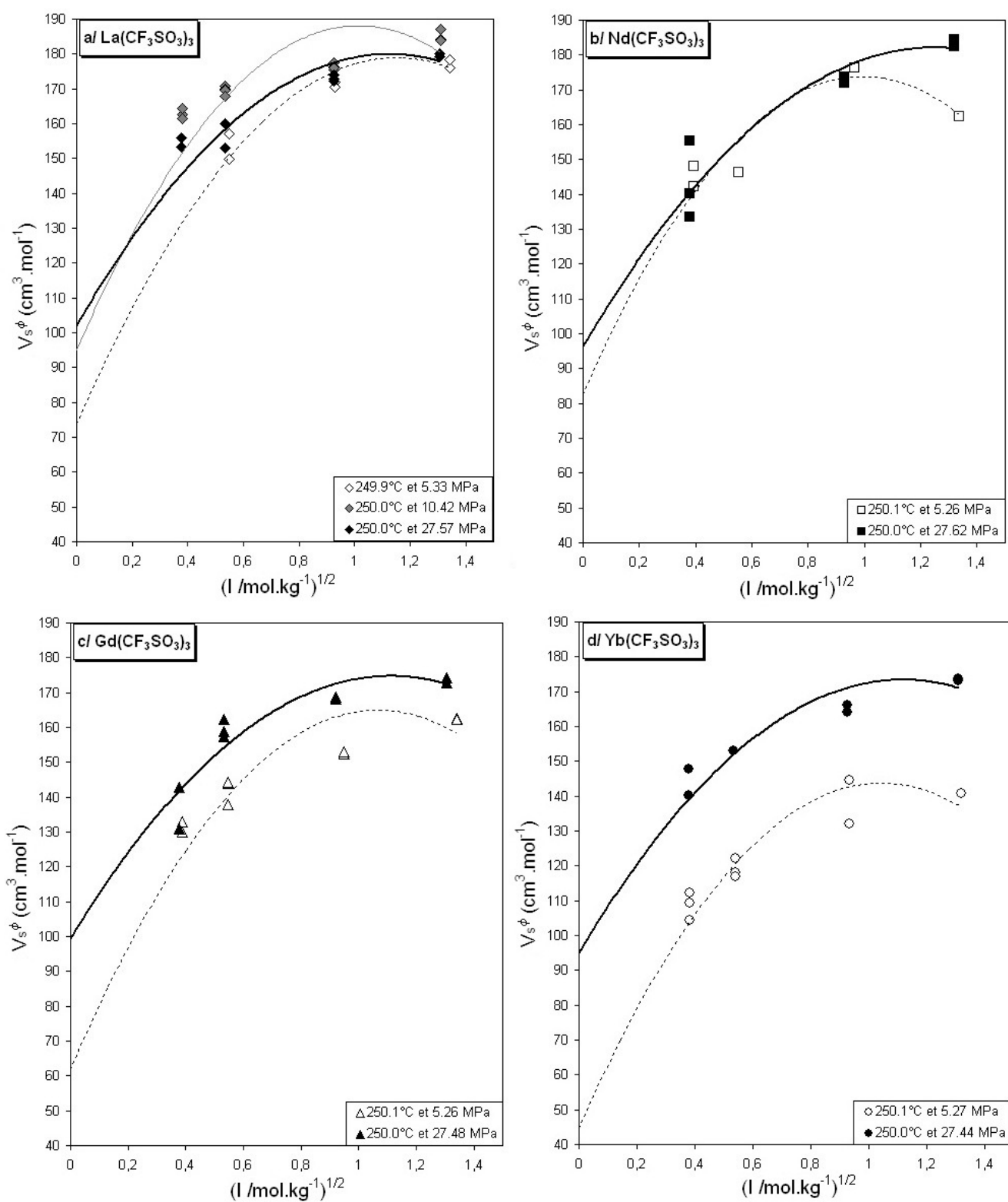


Figure I-60 : Volumes molaires apparents en fonction de $I^{1/2}$ pour $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (a), $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (b), $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (c) et pour $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (d), à 250°C , à basse et haute pressions.

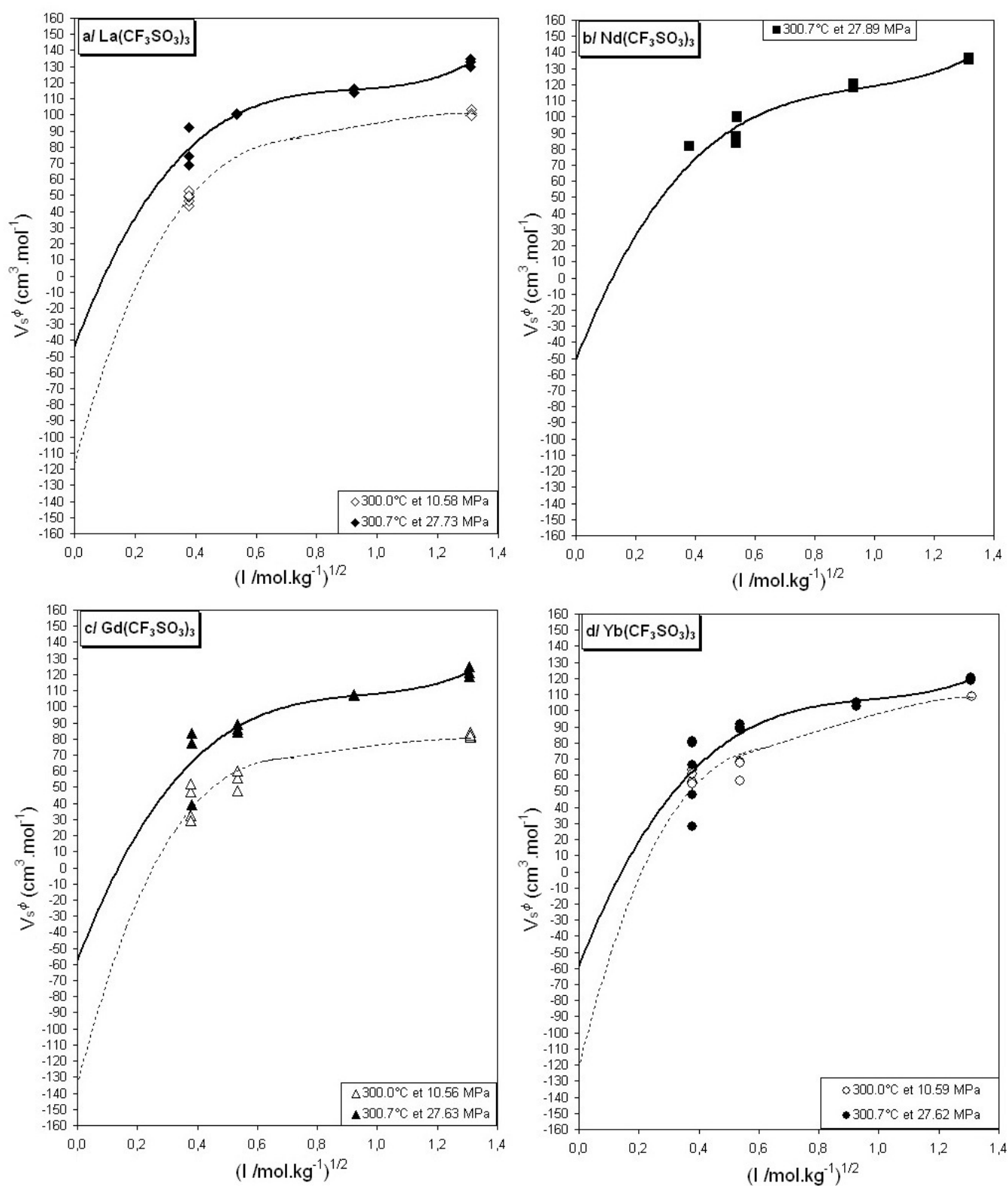


Figure I-61 : Volumes molaires apparents en fonction de $I^{1/2}$ pour $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (a), $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (b), $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (c) et pour $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (d), à 300°C, à basse et haute pressions.

Comparaison avec la littérature à 25°C

Nous avons mesuré les densités des quatre triflates de lanthanides à l'aide du densimètre Picker à 25°C et 0.1 MPa et à l'aide du densimètre *HT/Hp* (Hynek *et al.*, 1997) à 25°C, 0.1 et 30 MPa. Les mesures réalisées à 25°C et 0.1 MPa à l'aide des deux densimètres sont cohérentes (**Figure I-62**). A 25°C, les volumes molaires apparents à dilution infini des sels de lanthanides montrent une même répartition ($V_{La(CF_3SO_3)_3}^0 > V_{Gd(CF_3SO_3)_3}^0 > V_{Nd(CF_3SO_3)_3}^0 > V_{Yb(CF_3SO_3)_3}^0$), avec des valeurs de volumes molaires apparents très proches pour des valeurs de $I^{1/2}$ comprises entre 0.4 et 1 (**Figures I-62 et I-63**). Cette évolution n'est pas sans rappeler le *tetrad effect* déjà mis en évidence sur les nitrates, chlorures et perchlorates de lanthanides (**Figures I-4, I-5 et I-6**).

Les seules données disponibles dans la littérature à 25°C, 0.1 et 30 MPa sont celles de Xiao *et al.* (1996) pour les triflates de lanthane et de gadolinium. Les **Figures I-62 et I-63** montrent que leurs valeurs des volumes molaires apparents sont supérieures aux nôtres. A basse pression (**Figure I-62**), on note une différence de 4 à 5 cm³.mol⁻¹ par rapport à notre mesure de $V_{La(CF_3SO_3)_3}^\phi$ réalisée à l'aide du densimètre Picker et de 5 à 6 cm³.mol⁻¹ par rapport à notre mesure de $V_{Gd(CF_3SO_3)_3}^\phi$ réalisée à l'aide du densimètre *HT/Hp*. A haute pression (**Figure I-63**), nos mesures de $V_{La(CF_3SO_3)_3}^\phi$ et de $V_{Gd(CF_3SO_3)_3}^\phi$ sont inférieures de 8 à 9 cm³.mol⁻¹.

Comment expliquer une telle différence à 25°C entre nos mesures et celles de la littérature ? Tout d'abord, soulignons que Xiao *et al.* (1996) ne prennent pas en compte l'excès d'acide triflique dans leurs solutions de triflates de lanthanides, malgré un procédé de synthèse identique au nôtre et un pH = 2.7 de leur solutions mères. Xiao *et al.* (1999) estiment que la correction réalisée à l'aide de la règle de Young pour $V_s^\phi Gd(CF_3SO_3)_3$ est inférieure à 1 cm³.mol⁻¹ en diluant une solution d'acide triflique à 0.0021 mol.kg⁻¹ dans la solution mère de $Gd(CF_3SO_3)_3$. Pour notre part, la correction de Young est supérieure à 1 cm³.mol⁻¹ en liaison avec la forte teneur en acide triflique dans nos solutions. Le volume molaire apparent du soluté corrigé de l'excès d'acide triflique V_s^ϕ (système *binnaire*) est logiquement supérieur au volume de mélange V_{mix}^ϕ (système *ternaire*). Ainsi, l'absence de cette correction sur les données de Xiao *et al.* (1996) ne permet pas d'expliquer la différence par rapport à nos données, voire au contraire. En effet, la correction de cet effet augmenterait la valeur de leurs volumes molaires apparents, les éloignant un peu plus de nos mesures !

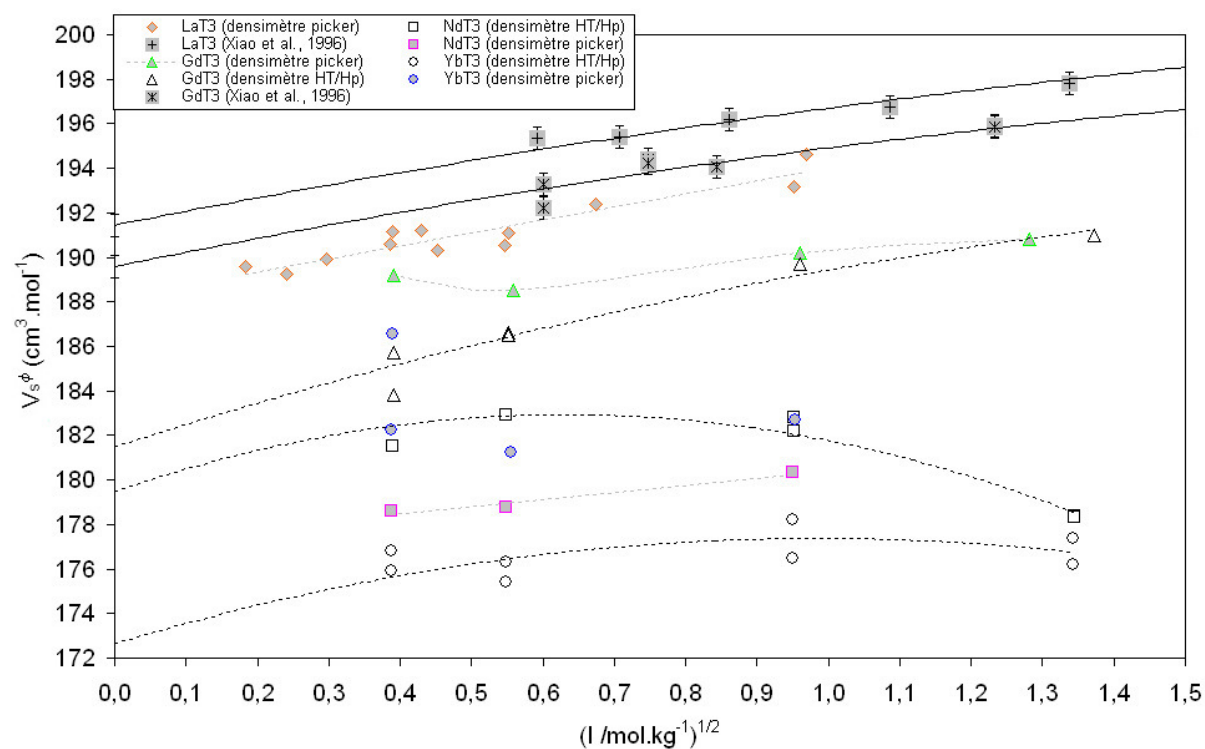


Figure I-62 : Volumes molaires apparents de $(La,Nd,Gd,Yb)(CF_3SO_3)_3$ en fonction de $I^{1/2}$ à 25°C et 0.1 MPa. Comparaison avec les données de Xiao *et al.* (1996).

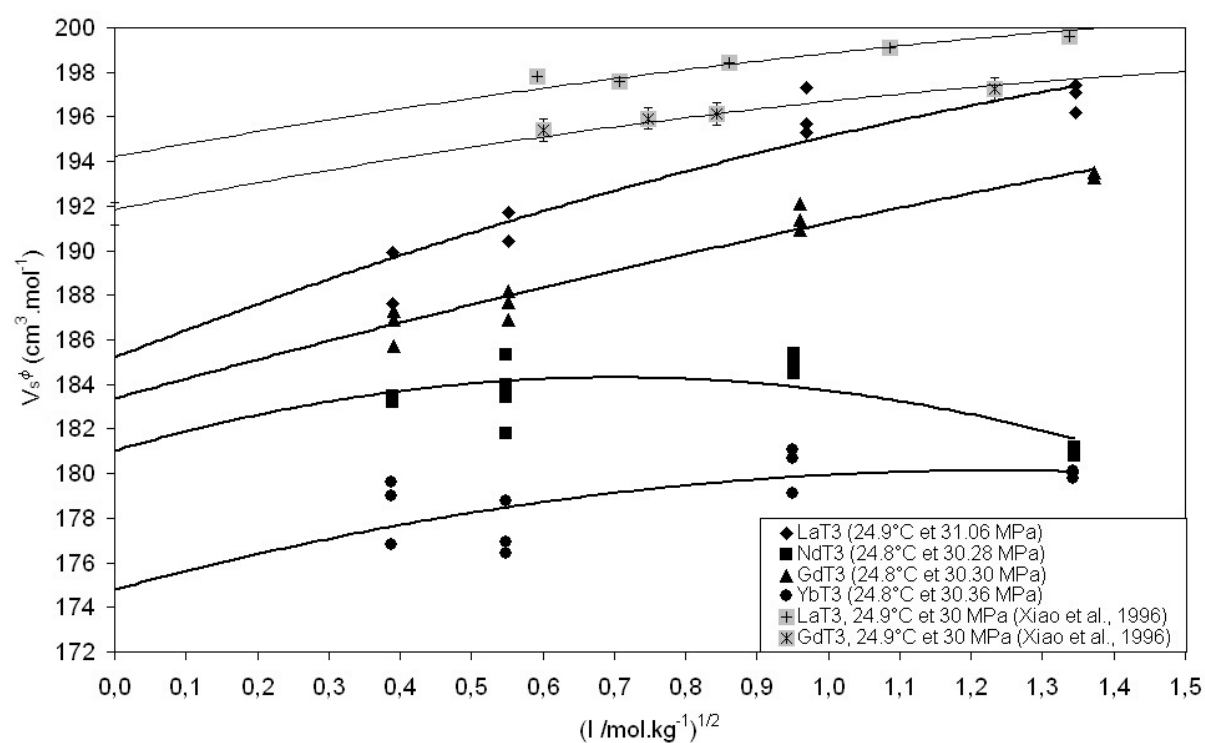


Figure I-63 : Volumes molaires apparents de $(La,Nd,Gd,Yb)(CF_3SO_3)_3$ en fonction de $I^{1/2}$ à 25°C et 30 MPa. Comparaison avec les données de Xiao *et al.* (1996).

Afin d'écarter le problème de la préparation de nos solutions, nous avons préparé une solution de triflate de lanthane, en diluant de la poudre pure de triflate de lanthane (minimum 97 %, *Strem Chemicals*), donc exempt de tout excès d'acide triflique. La poudre est précisée comme hygroscopique : nous avons donc pris les conditions nécessaires pour travailler sous atmosphère contrôlée. Nous avons mesuré les densités à l'aide du densimètre Picker à 25°C et 0.1 MPa. La **Figure I-64** montre que nos données sont parfaitement corrélées avec les mesures réalisées avec la poudre commerciale, et par conséquent en désaccord avec les données de la littérature. Nous sommes donc confiants que la préparation de nos solutions n'a pas pu être la cause des différences observées entre nos mesures volumiques et celles de la littérature.

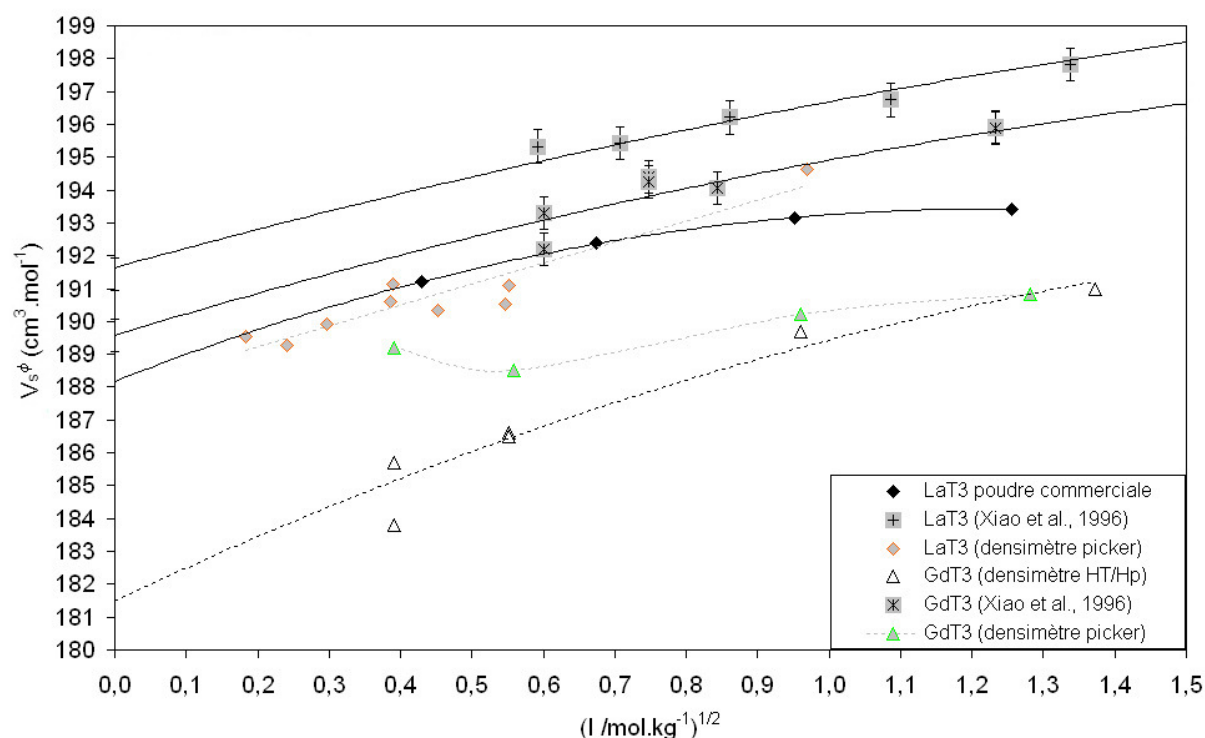


Figure I-64 : Évolution des volumes molaires apparents de $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ et de $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ en fonction de $I^{1/2}$, à 25°C et 0.14 MPa.

A l'aide du volume de l'anion triflate précédemment déterminé (**Figure I-54**), nous pouvons calculer le volume molaire standard de chaque cation lanthanide à 25°C et 0.1 MPa et le comparer avec la littérature (**Figure I-12**). Pour cela, nous avons utilisé plusieurs valeurs de volume standard pour l'anion triflate :

1. $V_s^0(\text{CF}_3\text{SO}_3^-) = V_s^0(\text{HCF}_3\text{SO}_3) = 75.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, déterminé dans notre étude en utilisant la définition des propriétés conventionnelles.
2. $V_s^0(\text{CF}_3\text{SO}_3^-) = V_s^0(\text{HCF}_3\text{SO}_3) = 75.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, issu de Xiao et Tremaine (1997b).
3. $V_s^0(\text{CF}_3\text{SO}_3^-) = V_s^0(\text{HCF}_3\text{SO}_3) = 75.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, issu de Xiao *et al.* (2001).

4. enfin, comme nous n'avons pas réalisé de mesures volumiques à 25°C et 0.1 MPa pour le triflate de sodium, nous n'avons pas pu effectuer une détermination du volume de l'anion triflate en utilisant les différentes données disponibles pour $V_s^0(\text{Na}^+)$. Aussi, nous avons directement pris la valeur donnée par Xiao et Tremaine (1997b) telle que, $V_s^0(\text{CF}_3\text{SO}_3^-) = 74.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

La **Figure I-65** montre les résultats, ainsi que les mesures volumiques de la littérature, ces dernières étant principalement issues de mesures réalisées sur des perchlorates (Xiao et Tremaine, 1996 et 1997a ; Marriott *et al.*, 2001 ; Hakin *et al.*, 2003a, 2004a et 2004b), chlorures (Spedding *et al.*, 1974, Xiao et Tremaine, 1996 ; Marriott *et al.*, 2001 ; Hakin *et al.*, 2003b) et nitrates (Spedding *et al.*, 1974 ; Hakin *et al.*, 2005) de lanthanides.

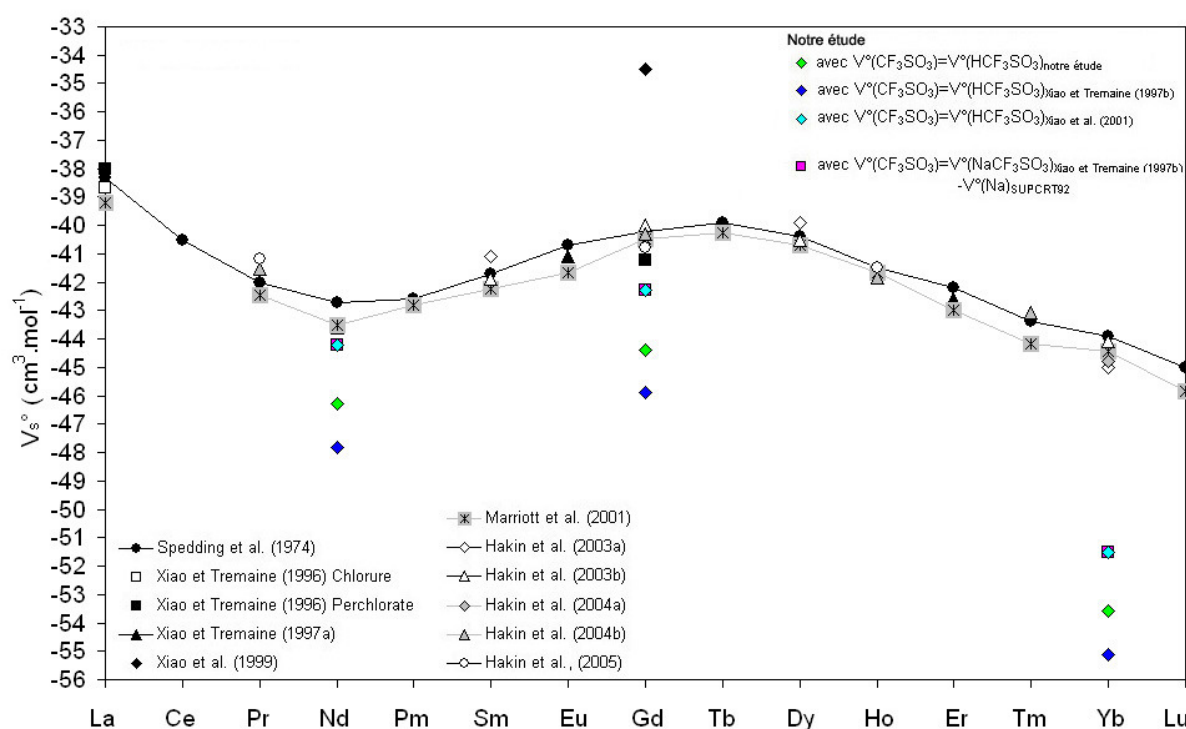


Figure I-65 : Comparaison de nos volumes molaires standard des cations lanthanides (Nd^{3+} , Gd^{3+} et Yb^{3+}) avec les données de la littérature, à 25°C et 0.1 MPa.

Les volumes standard (en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) sont les suivants : $-47.8 < V_s^0(\text{Nd}^{3+}) < -44.2$, $-45.9 < V_s^0(\text{Gd}^{3+}) < -42.3$ et $-55.1 < V_s^0(\text{Yb}^{3+}) < -51.5$; nous n'avons pas de données pour $V_s^0(\text{La}^{3+})$ car nous n'avons pas de mesures de $V_s^0[\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3]$ à 25°C et 0.1 MPa. Le volume standard de Yb^{3+} est sous-estimé quelque soit la valeur choisie du volume de l'anion triflate. En revanche, nos valeurs de volumes standard pour les cations néodyme et gadolinium sont en accord raisonnable avec la littérature, notamment ceux déterminés à l'aide de $V_s^0(\text{CF}_3\text{SO}_3^-) = V_s^0(\text{NaCF}_3\text{SO}_3) - V_s^0(\text{Na}^+)$ de Xiao et Tremaine (1997b) et de $V_s^0(\text{CF}_3\text{SO}_3^-) = V_s^0(\text{HCF}_3\text{SO}_3)$ de Xiao *et al.* (2001). Nos volumes standard des cations lanthanides déterminés à partir de notre valeur de l'anion triflate semblent être acceptables :

notre valeur de $V_s^0(Gd^{3+})$ est éloignée, par rapport aux données de la littérature, de $4 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ seulement, contre 5 à $6 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ pour $V_s^0(Gd^{3+})$ de Xiao *et al.* (1999).

I.6.2.2. Corrélation à l'aide du modèle H.K.F.

L'examen détaillé des volumes molaires apparents, ainsi que leur extrapolation à dilution infinie pour chaque combinaison de température et pression, a permis de montrer que l'on ne peut pas faire la distinction entre les quatre sels de lanthanides. En effet, l'incertitude liée à nos mesures expérimentales est telle que l'on ne peut pas donner un « ordre » (en lien avec le *tetrad effect* ?) pour les volumes molaires apparents à dilution infinie des sels de lanthanides. Pour cette raison, il nous a semblé plus judicieux de corréler l'ensemble des volumes molaires standard des quatre sels de lanthanides en fonction de la température, en utilisant le modèle H.K.F. Dans un souci de simplification, la contribution de solvation ω sera considérée comme un simple paramètre ajustable. Ainsi, le volume molaire standard dans le modèle H.K.F., donné par la relation (I-2-17), s'exprime de la façon suivante :

$$V^0 = a_1 + \frac{a_2}{\Psi + p} + \left(a_3 + \frac{a_4}{\Psi + p} \right) \left(\frac{1}{T - \Theta} \right) - \omega Q$$

Afin de déterminer les cinq paramètres ajustables, a_1 , a_2 , a_3 , a_4 et ω , nous allons de nouveau corréler les volumes standard précédemment déterminés à l'aide de l'équation de Pitzer, en fonction de la température et de la pression (i) de chaque triflates de lanthanides, puis (ii) de l'ensemble des triflates de lanthanides.

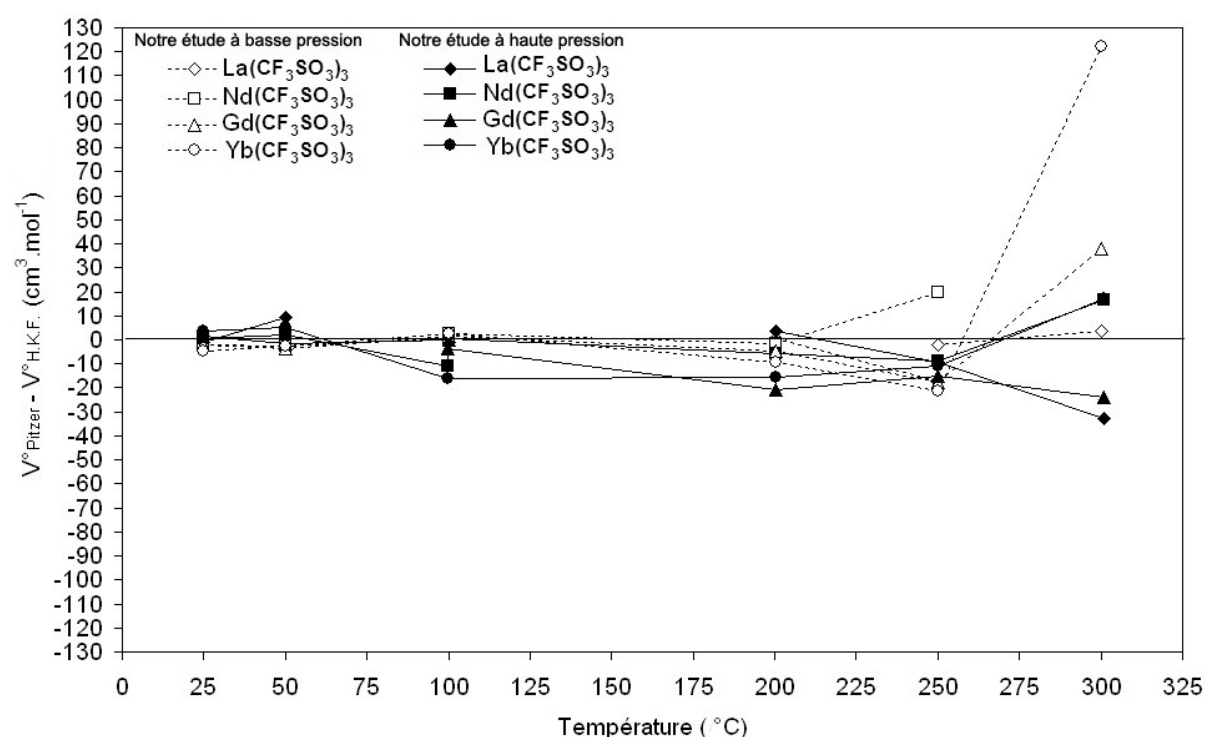
Corrélation de chacun des $Ln(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3(aq)$

Nous corrélons l'ensemble des volumes standard de $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3(aq)$ (basse et haute pression confondues) (**Tableau I-16**), mis à part la valeur obtenue à 100°C et haute pression, de $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3(aq)$ (**Tableau I-17**), de $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3(aq)$ (**Tableau I-18**) et de $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3(aq)$ (**Tableau I-19**), en fonction de la température et de la pression, à l'aide du modèle H.K.F. Le **Tableau I-22** indique les différentes déviations des données pour les quatre triflates de lanthanides. Seules les données de $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3(aq)$ sont très dispersées. Enfin, notons que les déviations moyennes pondérées sont plus importantes à haute pression qu'à basse pression pour $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3(aq)$ (1.76 contre 1.17) et $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3(aq)$ (2.29 contre 1.00), et inversement pour $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3(aq)$ (1.85 contre 2.40) et $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3(aq)$ (3.46 contre 3.54).

Tableau I-22 : Déviation des données volumiques (en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), pour les quatre triflates de lanthanides, corrélées à l'aide du modèle H.K.F.

| | $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ | $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ | $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ | $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ |
|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Basse pression/Haute pression | | | | |
| Nombre points | 11 | 12 | 13 | 12 |
| Déviation standard pondérée | 2.43 | 2.89 | 3.12 | 5.42 |
| Déviation moyenne pondérée | 1.47 | 1.87 | 2.12 | 3.50 |
| Déviation maximum | 9.6 | -11.0 | -3.8 | 122.1 |

La **Figure I-66** montre les différences volumiques entre les volumes standard obtenus à l'aide de Pitzer et ceux dérivés du modèle H.K.F. La différence moyenne est d'environ $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; seul le triflate d'ytterbium montre une différence maximum à 300°C et basse pression.

**Figure I-66** : Différences volumiques observées pour chaque triflate de lanthanide entre les volumes standard obtenus à l'aide du modèle de Pitzer et ceux obtenus à l'aide du modèle H.K.F., en fonction de la température et de la pression.

Corrélation en fonction de la température et de la pression

Nous corrélons à présent l'ensemble des volumes standard des quatre triflates de lanthanides, basse et haute pressions confondues, en fonction de la température et de la pression, à l'aide du modèle H.K.F. (équation I-2-17). Le **Tableau I-23** donne les valeurs des paramètres de corrélation, ainsi que leurs incertitudes. Seul le paramètre a_1 fonction de la pression est mal défini.

Tableau I-23 : Paramètres de corrélation du modèle H.K.F. pour les quatre triflates de lanthanides.

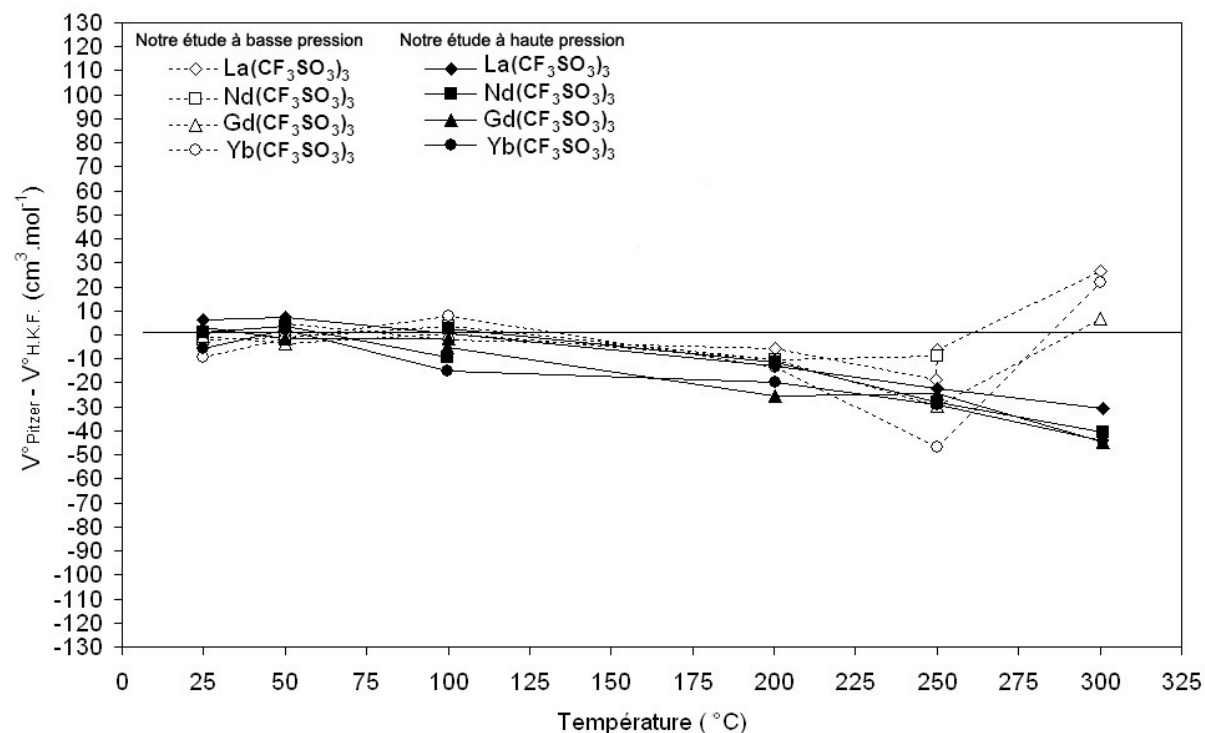
| | a_1 (J.mol ⁻¹ .MPa ⁻¹) | a_2 (J.mol ⁻¹) | a_3 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ .MPa ⁻¹) | a_4 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) | ω (J.mol ⁻¹) |
|-------------------------|---|------------------------------|--|---|---------------------------------|
| Paramètre | 6 387,47 | 208,2250 | -0,122027 | -2 890,430 | 1 588 060 |
| Erreur paramètre | 9 464,48 | 35,4398 | 2,04036E-05 | 567,688 | 112 964 |

Le **Tableau I-24** indique les différentes déviations des données pour les quatre triflates de lanthanides. Les déviations moyennes pondérées et les déviations maximales pour les triflates de lanthanides sont plus importantes que celles du **Tableau I-22**.

Tableau I-24 : Déviation des données volumiques (en cm³.mol⁻¹), pour les quatre triflates de lanthanides, puis pour l'ensemble, corrélées à l'aide du modèle H.K.F.

| | La(CF ₃ SO ₃) ₃ | Nd(CF ₃ SO ₃) ₃ | Gd(CF ₃ SO ₃) ₃ | Yb(CF ₃ SO ₃) ₃ | ENSEMBLE |
|--------------------------------------|---|---|---|---|----------|
| Basse pression/Haute pression | | | | | |
| Nombre points | 11 | 12 | 13 | 12 | 48 |
| Déviation standard pondérée | / | / | / | / | 3.83 |
| Déviation moyenne pondérée | 3.25 | 2.72 | 2.60 | 5.08 | 3.54 |
| Déviation maximum | 26.3 | 2.4 | 3.2 | 7.6 | 7.6 |

La **Figure I-67** montre les différences volumiques entre chacun des deux modes de corrélation. Les différences observées sont dans la même gamme que celles observées sur la **Figure I-66**, et sont bien meilleures pour le triflate d'ytterbium.

**Figure I-67** : Différences volumiques observées pour chaque triflate de lanthanide entre les volumes standard obtenus à l'aide du modèle de Pitzer et ceux obtenus à l'aide du modèle H.K.F., en fonction de la température et de la pression. La corrélation H.K.F. est réalisée ici pour les quatre triflates de lanthanides.

La **Figure I-68** montre l'évolution des volumes standard, obtenus à l'aide du modèle H.K.F., pour l'ensemble des triflates de lanthanides, en fonction de la température et de la pression. Comme nous l'avons observé pour les électrolytes symétriques, l'évolution de V_s^0 en fonction de la température est caractéristique des électrolytes. Nous avons reporté sur la **Figure I-68** les valeurs des volumes molaires standard du triflate de gadolinium données par Xiao *et al.* (1999). Nos résultats sont en très bon accord avec les données de la littérature.

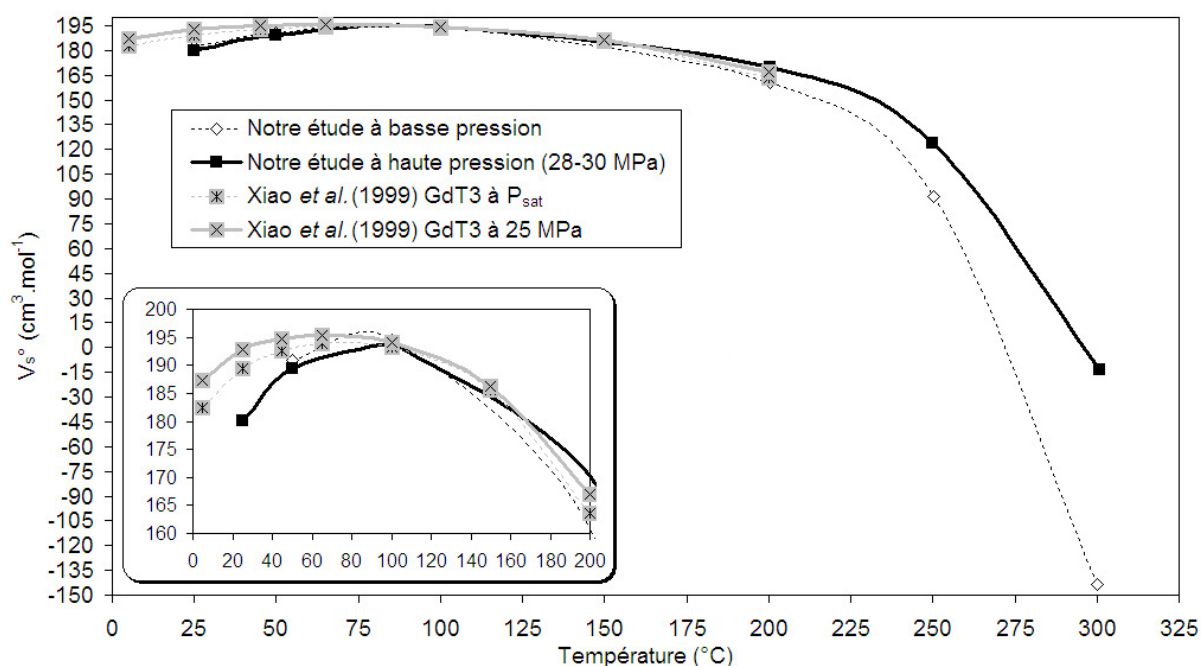


Figure I-68 : Évolution des volumes standard des triflates de lanthanides en fonction de la température et de la pression. Comparaison avec les données de Xiao *et al.* (1999) sur le triflate de gadolinium à pression de saturation et à 25 MPa. En encadré, zoom sur les basses températures.

I.6.3. Évolution de la densité du ternaire $Ln(CF_3SO_3)_3(aq) + HCF_3SO_3(aq)$ en fonction de la teneur en acide triflique

Pour calculer les capacités calorifiques, nous avons montré dans le **paragraphe I.5.3.3.** qu'il est nécessaire de connaître les densités des solutions à 25°C en fonction de la pression (**relation I-5-8**). Cela ne pose pas de problème pour les solutions binaires, mais la situation est plus délicate pour les solutions de triflates de lanthanides qui contiennent un excès d'acide triflique. À cause d'impératifs expérimentaux, il ne nous est pas possible de mesurer la même solution au densimètre puis au calorimètre, contrairement à ce qui est fait dans la littérature. Cependant, rappelons que dans la littérature sont utilisés les densimètre et calorimètre commerciaux Picker qui utilisent relativement peu de solutions (quelques millilitres), alors que le densimètre et le calorimètre HT/Hp utilisent respectivement 15 et 20 mL de solutions pour une mesure. Dans notre cas, les solutions qui ont servi à

la mesure des densités ne sont donc pas celles utilisées pour la mesure des capacités calorifiques. Des nouveaux lots de solutions sont préparés à chaque fois et les solutions ternaires n'ont donc pas toutes la même molalité d'acide triflique pour la même molalité de triflate de lanthanide.

Il est donc nécessaire de connaître l'effet sur la densité du triflate de lanthanide de l'ajout d'acide triflique, et d'établir l'évolution de la densité de la solution ternaire $\Delta\rho_{t_{SL}}$ en fonction de la concentration en triflate de lanthanides $m_{Ln(CF_3SO_3)_3}$, en acide triflique $m_{HCF_3SO_3}$ et de la pression expérimentale p_{exp} .

❖ **Corrélation de $\Delta\rho$ en fonction de la molalité en acide triflique pour une même molalité en triflate de lanthanide**

Les mesures sont réalisées à 25°C et 0.1 MPa, à l'aide du densimètre *Picker*. Seules quelques mesures sont effectuées à plus haute pression à l'aide du densimètre *HT/Hp* (Hynek *et al.*, 1997) pour les solutions de triflate de lanthane et d'ytterbium à 0.025 et à 0.050 mol.kg⁻¹. Pour une même concentration en lanthanide, la densité évolue globalement de façon linéaire en fonction de la teneur en acide triflique (Figure I-69). Les valeurs sont données en Annexe I.2.

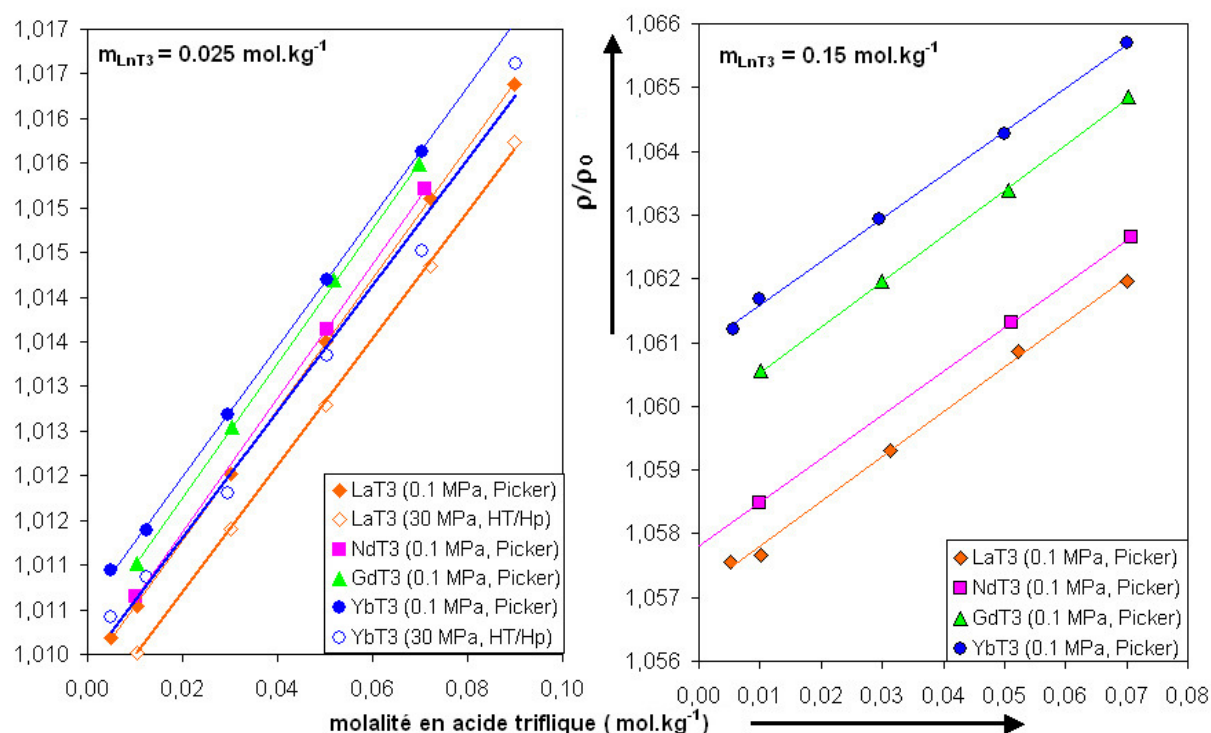


Figure I-69 : Évolution du rapport de densité ρ / ρ_0 en fonction de la molalité en acide triflique pour les solutions de $(La,Nd,Gd,Yb)(CF_3SO_3)_3$ à 0.025 et 0.15 mol.kg⁻¹, à 25°C, à 0.1 et 30 MPa.

❖ Corrélation de $\Delta\rho_{tSL}$ en fonction de la pression et de la molalité pour l'acide triflique

Nous utilisons les données obtenues à l'aide du densimètre HT/HP à 25°C, 0.1 MPa et 30 MPa, ainsi que les quelques points obtenus à 25°C et 0.1 MPa à l'aide du densimètre Picker. La corrélation est réalisée à l'aide du logiciel *SigmaPlot 2001 version 7.0* (**Figure I-70**) :

$$\Delta\rho_{tSL} = (72.0351 + 0.0214 p_{\text{exp}}) m_{\text{HCF}_3\text{SO}_3} \quad (\text{I-6-1})$$

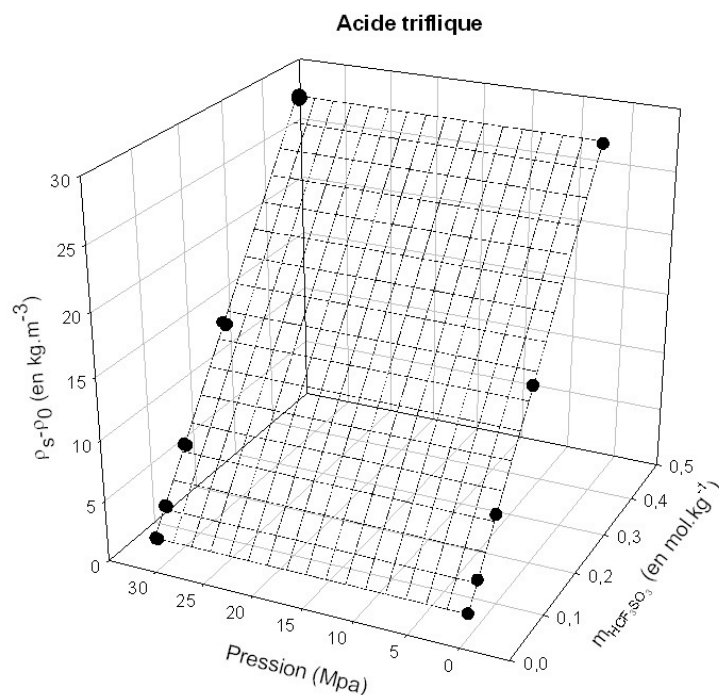


Figure I-70 : Évolution de la différence de densité ($\rho_s - \rho_0$) des solutions d'acide triflique en fonction de leur molalité et de la pression.

❖ Corrélation de $\Delta\rho_{tSL}$ pour les triflates de lanthanides en fonction de la pression expérimentale, de la molalité en acide triflique et de la molalité en triflate de lanthanide

Nous présentons en détail uniquement le triflate de lanthane, les autres sels de lanthanides étant traités de façon identique. Le détail de leur corrélation est donnée en **Annexe I.2**.

Pour le triflate de lanthane, nous prenons en compte les mesures réalisées à l'aide du densimètre Picker (**Figure I-69**) auxquelles nous ajoutons les données obtenues à l'aide du densimètre HT/HP à 25°C, 0.1 MPa et 30 MPa (cf. **Tableau en Annexe I.2**). La corrélation est réalisée à l'aide du logiciel *SigmaPlot 2001 version 7.0* (**Figure I-71**) :

$$\Delta\rho_{tSL} = (375.0199 - 0.1777 p_{\text{exp}}) m_{\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3}$$

Enfin, comme les solutions de triflates de lanthanides contiennent un excès d'acide triflique, nous ajoutons à l'équation précédente le terme (**I-6-1**).

$$\Delta\rho_{tSL} = (375.0199 - 0.1777 p_{\text{exp}}) m_{\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3} + (72.0351 + 0.0214 p_{\text{exp}}) m_{\text{HCF}_3\text{SO}_3} \quad (\text{I-6-2})$$

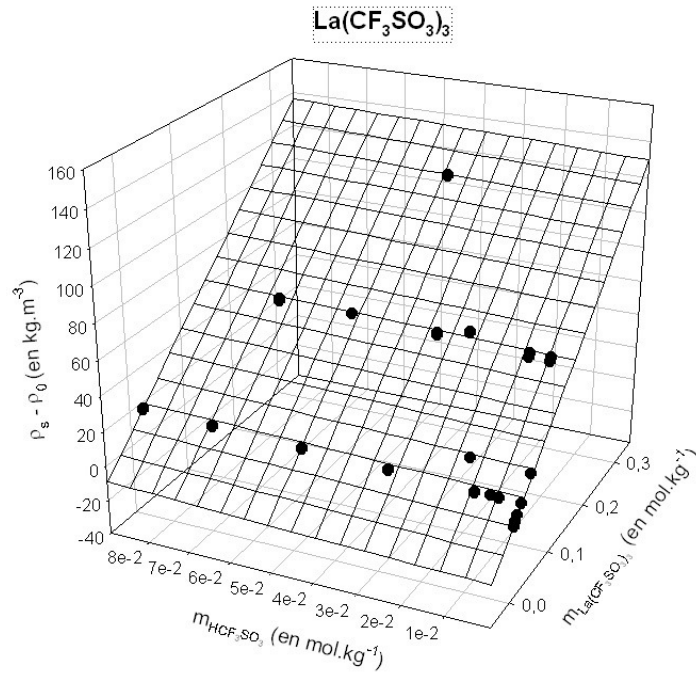


Figure I-71 : Évolution de la différence de densité ($\rho_s - \rho_0$) des solutions de triflate de lanthane en fonction de la molalité en triflate de lanthane, de la molalité en acide triflique et de la pression

De la même façon, les corrélations sont réalisées pour les trois autres triflates de lanthanides :

✓ Pour le triflate de néodyme :

$$\Delta\rho_{t_{SL}} = (389.0137 + 0.1022 p_{\text{exp}}) m_{\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3} + (72.0351 + 0.0214 p_{\text{exp}}) m_{\text{HCF}_3\text{SO}_3} \quad (\text{I-6-3})$$

✓ Pour le triflate de gadolinium :

$$\Delta\rho_{t_{SL}} = (395.0401 - 0.0789 p_{\text{exp}}) m_{\text{Gd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3} + (72.0351 + 0.0214 p_{\text{exp}}) m_{\text{HCF}_3\text{SO}_3} \quad (\text{I-6-4})$$

✓ Pour le triflate d'ytterbium :

$$\Delta\rho_{t_{SL}} = (413.8164 + 0.2254 p_{\text{exp}}) m_{\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3} + (72.0351 + 0.0214 p_{\text{exp}}) m_{\text{HCF}_3\text{SO}_3} \quad (\text{I-6-5})$$

Remarque : nous établissons pour le triflate de sodium une relation équivalente à la relation (I-6-1) établie précédemment pour l'acide triflique:

$$\Delta\rho_{t_{SL}} = (95.5774 - 0.0128 p_{\text{exp}}) m_{\text{NaCF}_3\text{SO}_3} \quad (\text{I-6-6})$$

CHAPITRE I.7:

MESURES DE CAPACITÉS CALORIFIQUES ET DÉTERMINATION DES CAPACITÉS CALORIFIQUES MOLAIRES APPARENTES ET STANDARD

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux et les corrélations des capacités calorifiques des électrolytes symétriques 1:1 (acide triflique et triflate de sodium) d'une part et des électrolytes de type 3:1 (triflates de lanthanides) d'autre part.

I.7.1. Électrolytes symétriques (1:1) : HCF_3SO_3 et $NaCF_3SO_3$

Les données disponibles pour les capacités calorifiques des solutions d'acide triflique et de triflate de sodium sont celles issues du travail de Xiao *et al.* (2001). Des mesures de capacités calorifiques ont été réalisées à l'aide d'un microcalorimètre à écoulement *Sodev CP-C* à 10, 25, 40 et 55°C, à 0.1 MPa pour des solutions de $HCF_3SO_3(aq)$ de molalités comprises entre 0.05 et 9.5 mol.kg⁻¹ et pour des solutions de $NaCF_3SO_3(aq)$ de molalités comprises entre 0.05 et 1.6 mol.kg⁻¹.

I.7.1.1. Résultats expérimentaux

Nos mesures de capacités calorifiques des solutions diluées d'acide triflique et de triflate de sodium ont été réalisées à 50, 100, 150, 200, 250 et 300°C, à une pression proche de la pression de saturation de l'eau (appelée *basse pression*) et à haute pression (28 MPa). Les solutions de $HCF_3SO_3(aq)$ étudiées sont de molalités 0.025, 0.05, 0.1, 0.2 et 0.4 mol.kg⁻¹ et celles de $NaCF_3SO_3(aq)$ de molalités 0.025, 0.05, 0.15 et 0.3 mol.kg⁻¹. Comme pour les volumes molaires apparents V_s^ϕ , les capacités calorifiques molaires apparentes $C_{p,s}^\phi$ sont représentées en fonction de la racine carrée de la force ionique I (pour les électrolytes de type 1:1). Pour rappel, $C_{p,s}^\phi$ est obtenue à l'aide des deux relations (I-1-18) et (I-5-8) ; les rapports de densités pour l'acide triflique et le triflate de sodium sont obtenus, respectivement, à l'aide des relations (I-6-1) et (I-6-6) précédemment déterminées (paragraphe I.6.3). Les valeurs de $C_{p,s}^\phi$ sont listées en **Annexe I.3**.

Acide triflique

Sur la **Figure I-72** sont représentées les capacités calorifiques molaires apparentes des solutions d'acide triflique en fonction de la racine carrée de la force ionique à 25°C et 0.1 MPa obtenus à l'aide du microcalorimètre *Picker* et les données de Xiao *et al.* (2001).

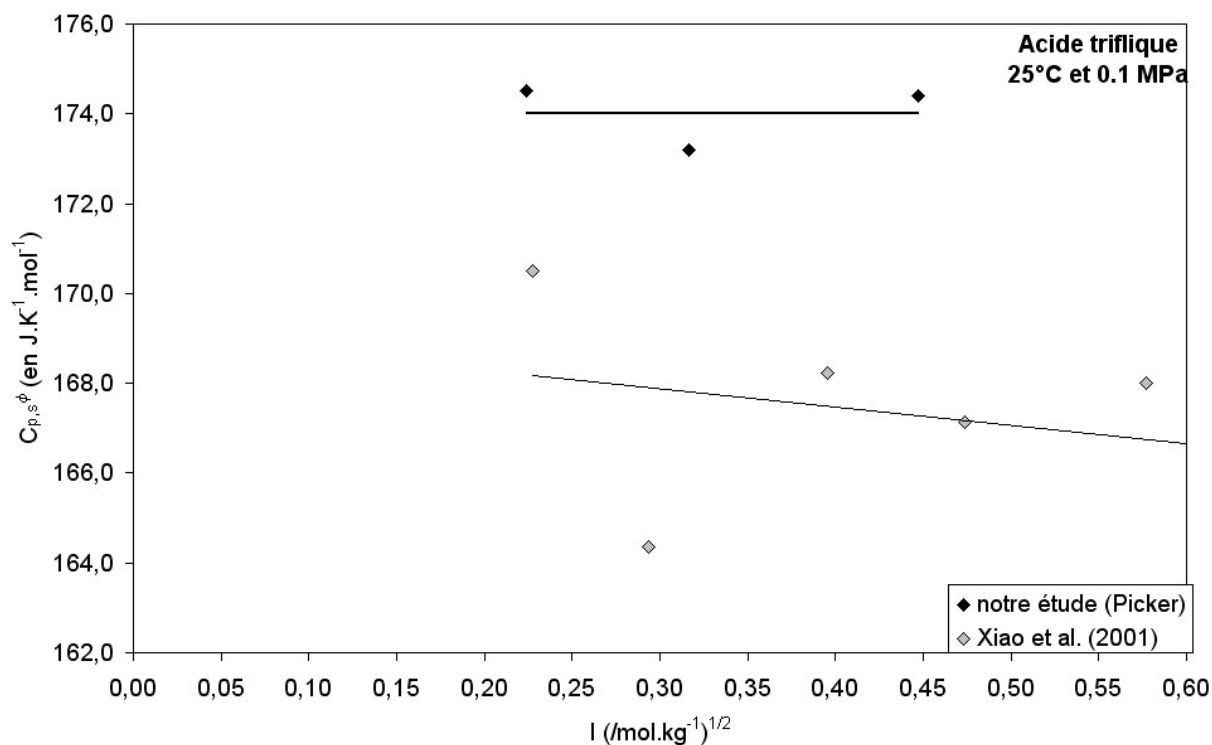


Figure I-72 : Évolution des capacités calorifiques molaires apparentes de HCF_3SO_3 en fonction de $l^{1/2}$ à 25°C et 0.1 MPa. Comparaison avec les données de Xiao *et al.* (2001).

Nos mesures sont supérieures à celles de la littérature, d'environ 6 J.K⁻¹.mol⁻¹. Nos mesures ultérieures à températures et pressions plus élevées et réalisées à l'aide du calorimètre différentiel HT/HP (Hnedkovsky *et al.*, 2002) confirmeront cette tendance.

Sur la **Figure I-73** sont représentées les capacités calorifiques molaires apparentes des solutions d'acide triflique en fonction de la racine carrée de la force ionique à 50, 100 et 150°C, basse pression, ainsi que les données de Xiao *et al.* (2001). Ces dernières sont reliées par des pointillés pour des raisons de lisibilité, ces lignes n'ayant aucune réalité « physique ». Les valeurs de nos capacités calorifiques molaires apparentes à dilution infinie diminuent avec l'augmentation de température entre 50 et 150°C. Contrairement aux volumes molaires apparents, nos mesures de $C_{p,s}^\phi$ sont en désaccord avec les données de la littérature : les mesures de Xiao *et al.* (2001) réalisées à 25, 40 et 55°C, à 0.1 MPa ont des valeurs semblables à nos mesures réalisées à 100°C. Seules nos mesures menées à 50°C pour les solutions d'acide triflique de 0.4 mol.kg⁻¹ sont en accord raisonnable avec les données de Xiao *et al.* (2001) réalisées à 40 et 55°C. Cependant, les capacités calorifiques de la littérature montrent une dépendance particulière en fonction de la concentration pour les solutions les plus diluées, menant à des valeurs extrapolées à dilution infinie beaucoup plus faibles que les nôtres.

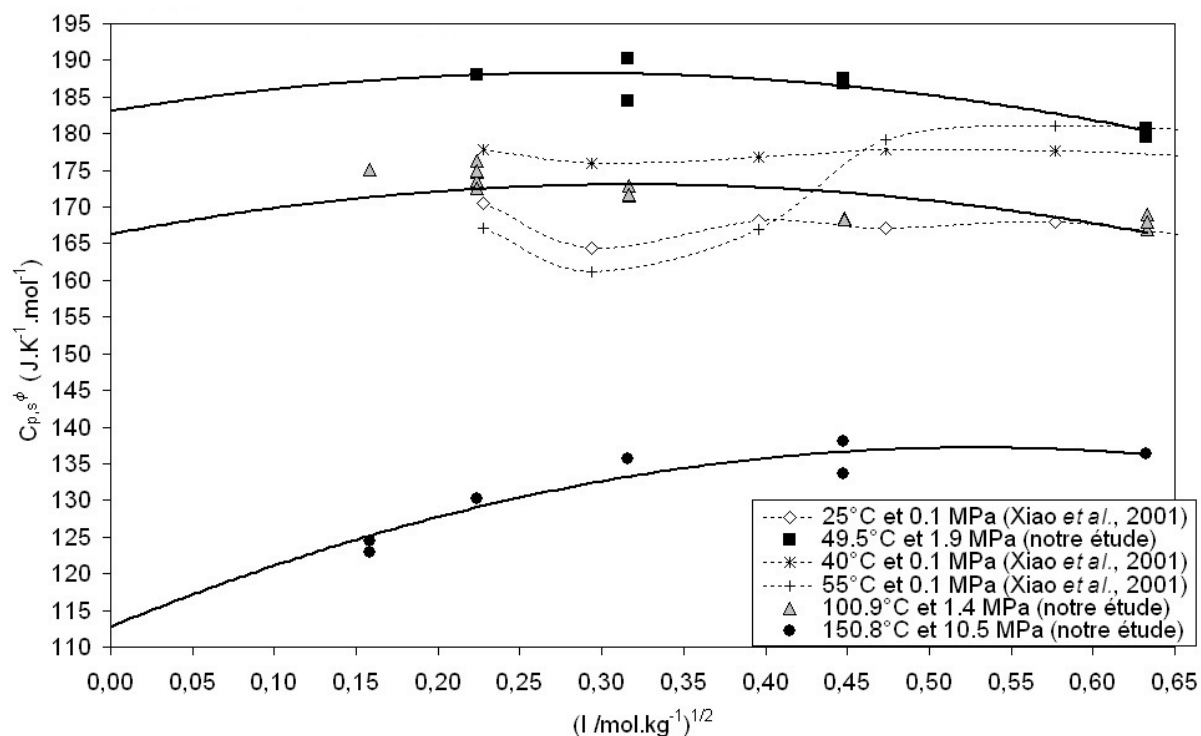


Figure I-73 : Évolution des capacités calorifiques molaires apparentes de HCF_3SO_3 en fonction de $I^{1/2}$, à 50, 100 et 150°C, à basse pression. Comparaison avec les données de Xiao *et al.* (2001).

La **Figure I-74** représente les capacités calorifiques molaires apparentes des solutions d'acide triflique en fonction de la racine carrée de la force ionique à 50, 100 et 150°C, à 28 MPa, conditions pour lesquelles les données de la littérature ne sont pas disponibles. Comme à basse pression, les $C_{p,s}^{\phi}$ diminuent avec la température. A dilution infinie, les valeurs des capacités calorifiques molaires apparentes sont légèrement supérieures à celles à basse pression.

Enfin, la **Figure I-75** représente les capacités calorifiques molaires apparentes des solutions d'acide triflique en fonction de la racine carrée de la force ionique à 200, 250 et 300°C, à basse pression et à 28 MPa. Aucune donnée de la littérature n'est disponible sous ces conditions expérimentales. Les capacités calorifiques molaires apparentes diminuent toujours avec l'augmentation de température, à pression constante et diminuent moins rapidement avec l'augmentation de pression. Comme pour les volumes, les capacités calorifiques molaires apparentes évoluent proportionnellement avec la compressibilité du solvant, l'eau en l'occurrence.

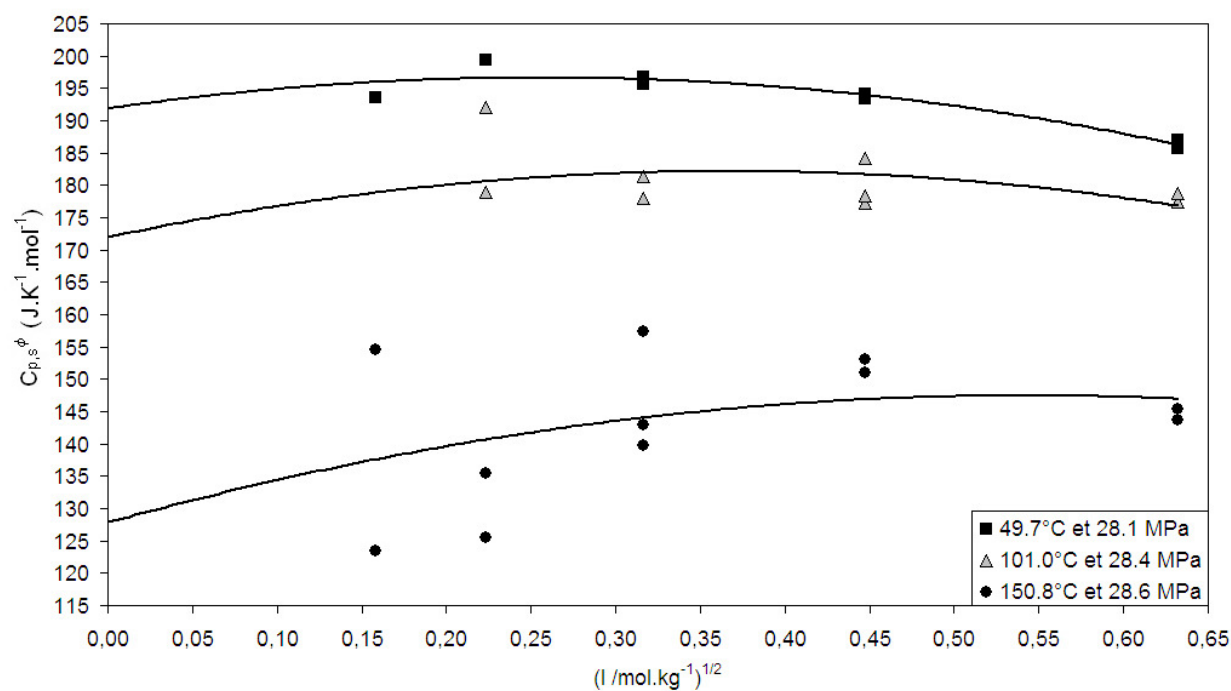


Figure I-74 : Évolution des capacités calorifiques molaires apparentes de HCF_3SO_3 en fonction de $I^{1/2}$, à 50, 100 et 150 °C, à 28 MPa.

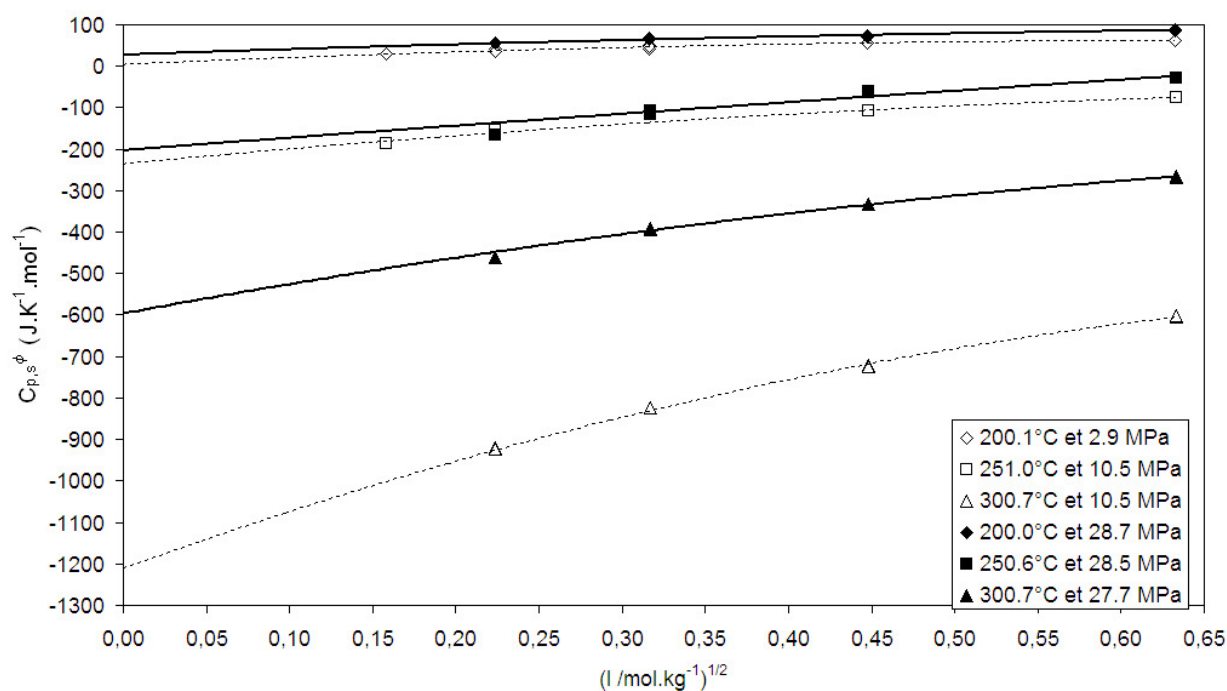


Figure I-75 : Évolution des capacités calorifiques molaires apparentes de HCF_3SO_3 en fonction de $I^{1/2}$, à 200, 250 et 300 °C, à basse pression et à 28 MPa.

Triflate de sodium

Sur la **Figure I-76** sont représentées les capacités calorifiques molaires apparentes des solutions de triflate de sodium en fonction de la racine carrée de la force ionique à 25°C et 0.1 MPa obtenues à l'aide du microcalorimètre *Picker* et les données de *Xiao et al.* (2001). Nos mesures sont en bon accord avec les données de la littérature contrairement à ce que l'on a observé pour les solutions d'acide triflique (**Figure I-72**).

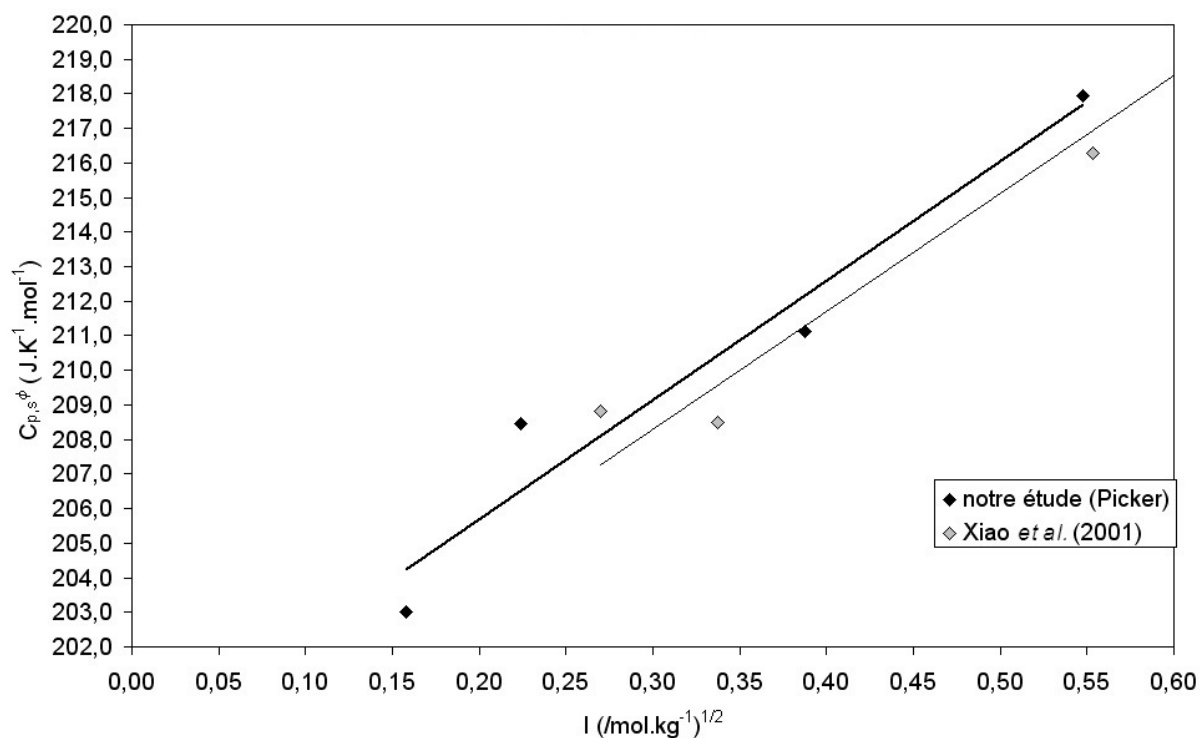


Figure I-76 : Évolution des capacités calorifiques molaires apparentes de NaCF_3SO_3 en fonction de $I^{1/2}$ à 25°C et 0.1 MPa. Comparaison avec les données de *Xiao et al.* (2001).

Sur la **Figure I-77** sont représentées les capacités calorifiques molaires apparentes des solutions de triflate de sodium en fonction de la racine carrée de la force ionique à 50, 100 et 150°C, à basse pression, ainsi que les données de *Xiao et al.* (2001). Ces dernières sont reliées par des pointillés pour des raisons de lisibilité, ces lignes n'ayant aucune réalité « physique ». Comme précédemment observé pour les solutions d'acide triflique, les valeurs de nos capacités calorifiques molaires apparentes à dilution infinie pour le triflate de sodium diminuent avec l'augmentation de température entre 50 et 150°C. Aussi, les valeurs de $C_{p,s}^{\phi}$ mesurées sont en désaccord avec les données de *Xiao et al.* (2001), sauf peut-être pour les plus fortes molalités (0.3 mol.kg⁻¹) pour lesquelles nos mesures sont en accord raisonnable avec les données de la littérature à 40 et 55°C.

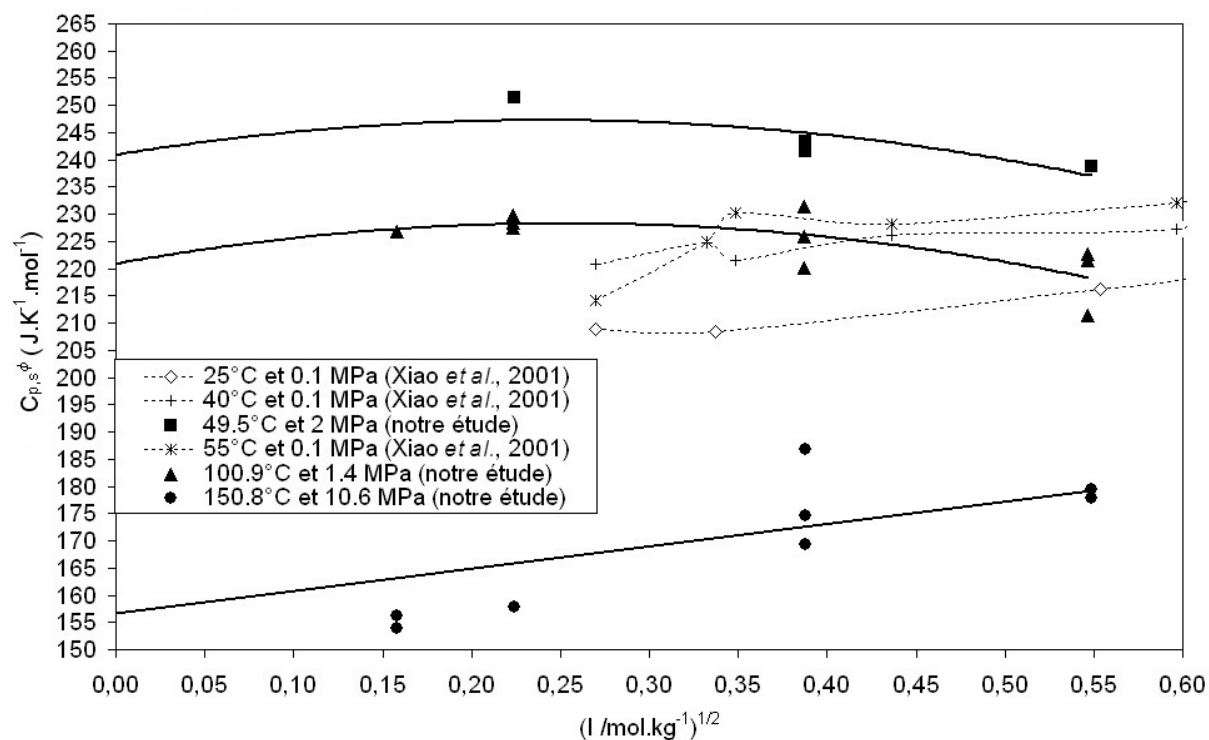


Figure I-77 : Capacités calorifiques molaires apparentes de NaCF_3SO_3 en fonction de $I^{1/2}$, à 50, 100 et 150°C, à basse pression. Comparaison avec les données de Xiao *et al.* (2001).

Enfin, sur les **Figures I-78 et I-79**, on peut faire les mêmes observations que celles notées pour les solutions d'acide triflique. Les valeurs des $C_{p,s}^{\phi}$ diminuent avec l'augmentation de température et ce plus rapidement pour les basses pressions que pour 28 MPa ; aucune donnée de la littérature n'est disponible pour la comparaison dans ces conditions. Sur la **Figure I-79**, les capacités calorifiques molaires apparentes augmentent avec la pression, à température constante.

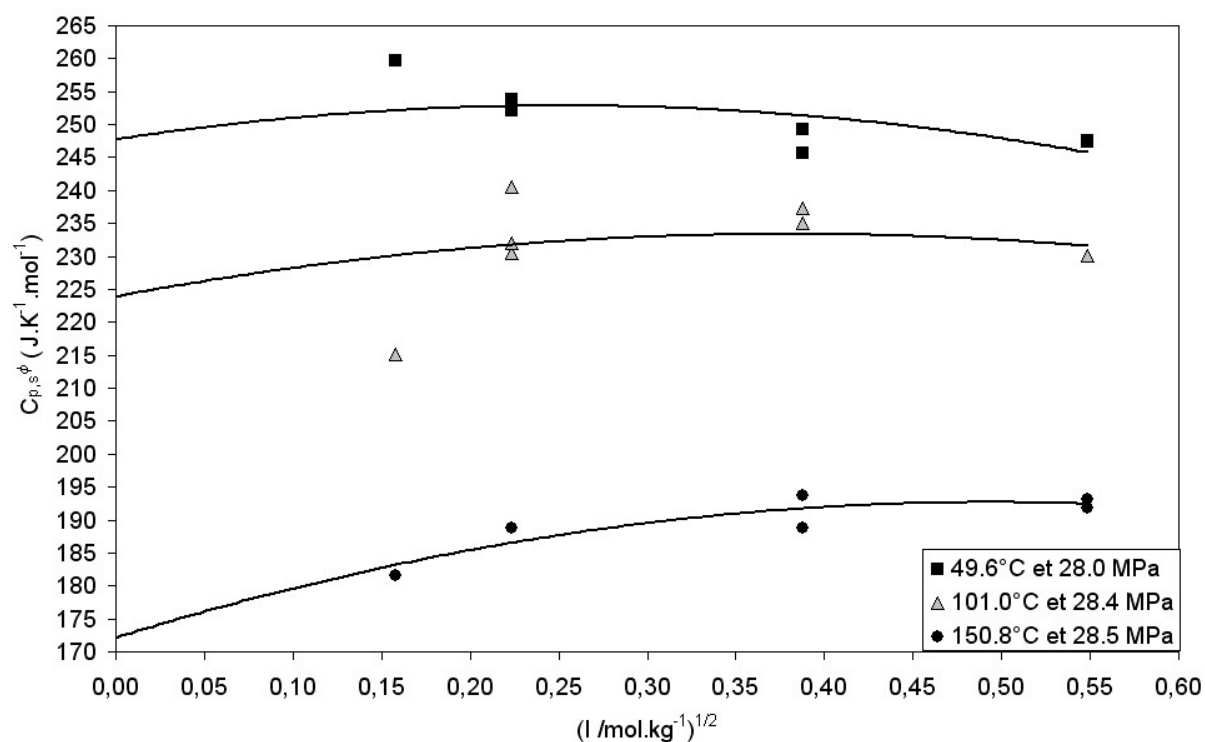


Figure I-78 : Évolution des capacités calorifiques molaires apparentes de NaCF_3SO_3 en fonction de $l^{1/2}$ à 50, 100 et 150 °C, à 28 MPa.

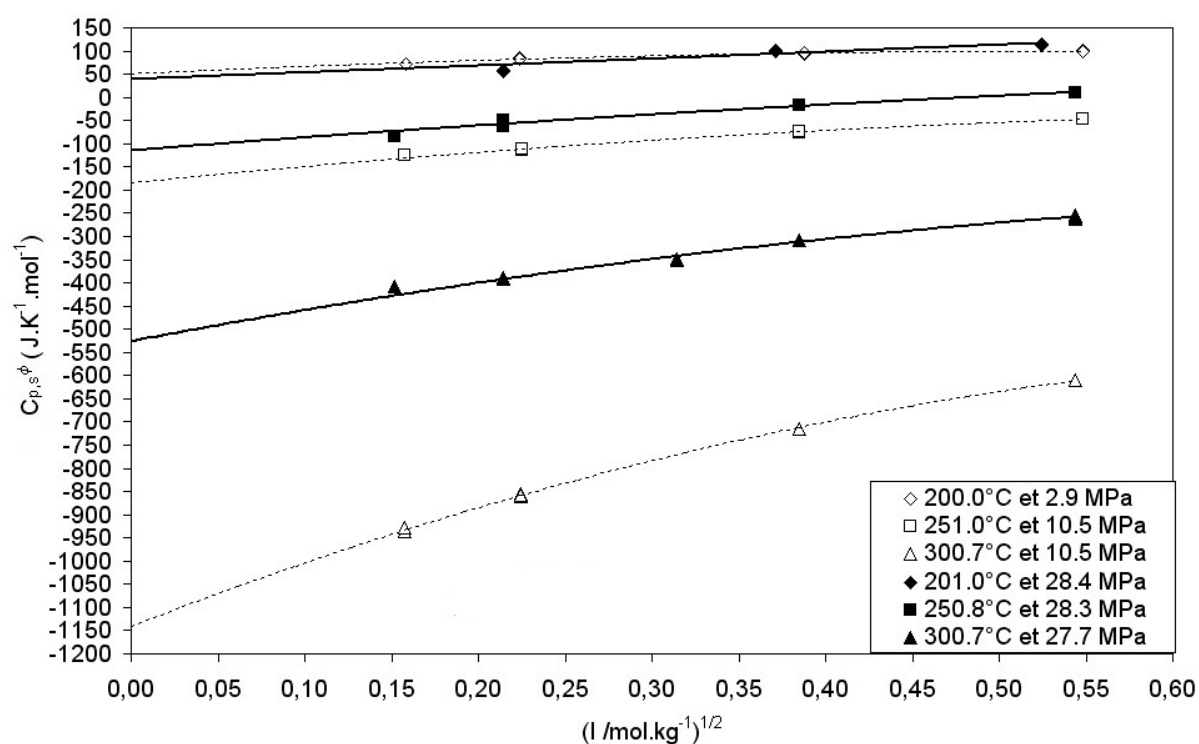


Figure I-79 : Évolution des capacités calorifiques molaires apparentes de NaCF_3SO_3 en fonction de $l^{1/2}$ à 200, 250 et 300 °C, à basse pression et à 28 MPa.

I.7.1.2. Corrélation et extrapolation à l'aide du modèle de Pitzer

Les capacités calorifiques molaires apparentes de $HCF_3SO_3(aq)$ et de $NaCF_3SO_3(aq)$ à température et pression constantes sont corrélées en fonction de la molalité en utilisant le modèle d'interaction ionique de Pitzer (équation I-2-9). Dans le cas d'électrolyte 1:1, l'équation (I-2-9) s'écrit :

$$C_{p,s}^{\phi} = C_{p,s}^0 + 2 \frac{A_{DH}^C}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) - 2RT^2 B^C m + C^C m^2, \text{ avec } B^C = \beta^{(0)C} + 2\beta^{(1)C} f(I)$$

Les données présentes pour $HCF_3SO_3(aq)$ et de $NaCF_3SO_3(aq)$ sont disponibles sur une gamme de concentration restreinte (jusqu'à 0.4 mol.kg⁻¹). La prise en compte des paramètres B^C comme fonction de la force ionique I (terme $\beta^{(1)C}$ inclus) et/ou C^C conduit à une grande incertitude dans les paramètres, indiquant une « sur-corrélation ». Donc, seul le paramètre $\beta^{(0)C}$ est considéré. Xiao *et al.* (2001) ont employé l'équation de Pitzer pour un électrolyte de type 1:1. Cependant, ils ont inclus dans leur équation les paramètres d'interactions binaires $\beta^{(0)V}$ et $\beta^{(1)V}$, voire le paramètre d'interaction ternaire C^V pour les solutions de molalité supérieure à 1 mol.kg⁻¹.

Acide triflique

Le **Tableau I-25** liste les valeurs de la pente de Debye-Hückel A_{DH}^C (relation I-2-9), la capacité calorifique standard $C_{p,s}^0$ (en J.K⁻¹.mol⁻¹), l'erreur sur la capacité calorifique standard $\sigma C_{p,s}^0$ reflétant la dispersion des points expérimentaux, la déviation standard de corrélation sy , le paramètre B^C obtenus à partir de la corrélation par l'équation (I-2-7) ($\beta^{(1)} = C^{(v)} = 0$), la densité ρ_w et l'expansivité α_w (paragraphe I.1.4) de l'eau, et la fonction de Born X (relation I-2-13). La déviation standard de corrélation sy est beaucoup plus grande pour les mesures menées à 28 MPa qu'à basse pression, surtout à haute température.

Tableau I-25 : Paramètres de corrélation de l'équation de Pitzer pour $HCF_3SO_3(aq)$ (cf. texte pour explications).

| T /°C | p /MPa | A_{DH}^C /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | $C_{p,s}^0$ /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | $\sigma C_{p,s}^0$ /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | sy /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | B^C /kg.mol ⁻¹ .K ² | σB^C /kg.mol ⁻¹ .K ² | ρ_w /kg.m ⁻³ | α_w /K ⁻¹ | $X \text{ Born}$ |
|------------|-------------|---|--|---|---|--|---|---------------------------------|--------------------------------|------------------|
| 49,5 | 1,9 | 39,710 | 183,3 | 2,6 | 1,8 | 3,1223E-05 | 4,5902E-06 | 989,0 | 6,78E-06 | -3,05E-07 |
| 100,9 | 1,4 | 60,560 | 161,7 | 2,9 | 3,4 | 2,5097E-05 | 4,6404E-06 | 958,3 | 5,33E-06 | -3,88E-07 |
| 150,8 | 10,5 | 94,240 | 113,5 | 5,1 | 2,3 | 1,8093E-05 | 5,6140E-06 | 921,9 | 5,53E-06 | -5,21E-07 |
| 200,1 | 2,9 | 185,600 | 4,3 | 1,8 | 2,1 | 1,9381E-05 | 2,0049E-06 | 865,6 | 8,65E-06 | -9,03E-07 |
| 251,0 | 10,5 | 396,700 | -235,0 | 5,1 | 3,7 | 1,4594E-05 | 3,7139E-06 | 804,8 | 1,49E-05 | -1,71E-06 |
| 300,7 | 10,5 | 1536,000 | -1213,6 | 4,9 | 3,0 | 5,1878E-05 | 2,9635E-06 | 714,9 | 4,85E-05 | -5,91E-06 |
| 49,7 | 28,1 | 37,260 | 192,2 | 1,7 | 1,6 | 3,3885E-05 | 3,1667E-06 | 1000,0 | 5,84E-06 | -2,85E-07 |
| 101,0 | 28,4 | 54,950 | 169,5 | 5,8 | 5,7 | 1,8693E-05 | 7,4944E-06 | 970,4 | 4,60E-06 | -3,51E-07 |
| 150,8 | 28,6 | 85,170 | 131,9 | 8,1 | 11,6 | 2,2520E-05 | 8,2015E-06 | 931,4 | 4,83E-06 | -4,70E-07 |
| 200,0 | 28,7 | 144,700 | 25,5 | 6,6 | 3,8 | 4,4640E-06 | 6,2153E-06 | 883,7 | 6,30E-06 | -7,03E-07 |
| 250,6 | 28,5 | 290,200 | -192,8 | 17,9 | 14,6 | -1,6620E-05 | 1,3289E-05 | 823,4 | 1,03E-05 | -1,25E-06 |
| 300,7 | 27,7 | 769,000 | -593,6 | 8,4 | 6,4 | 1,5872E-05 | 5,6883E-06 | 746,1 | 2,24E-05 | -2,96E-06 |

La **Figure I-80** représente les capacités calorifiques standard en fonction de la température, à basse pression et à 28 MPa, ainsi que les données de Xiao *et al.* (2001) à basse température et 0.1 MPa. Les $C_{p,s}^0$ de l'acide triflique augmentent légèrement jusqu'à 50°C puis diminuent vers moins l'infini à l'approche du point critique. La diminution est beaucoup plus marquée à basse pression. C'est le comportement typique des électrolytes. Comme on l'a vu pour les capacités calorifiques molaires apparentes, nos capacités calorifiques molaires standard à basse température et basse pression ont des valeurs très largement supérieures à celles de Xiao *et al.* (2001), environ 20 J.K⁻¹.mol⁻¹ à 25°C à 30 J.K⁻¹.mol⁻¹ à 50°C, soit un désaccord d'environ 15 à 20 % (**Tableau I-26**).

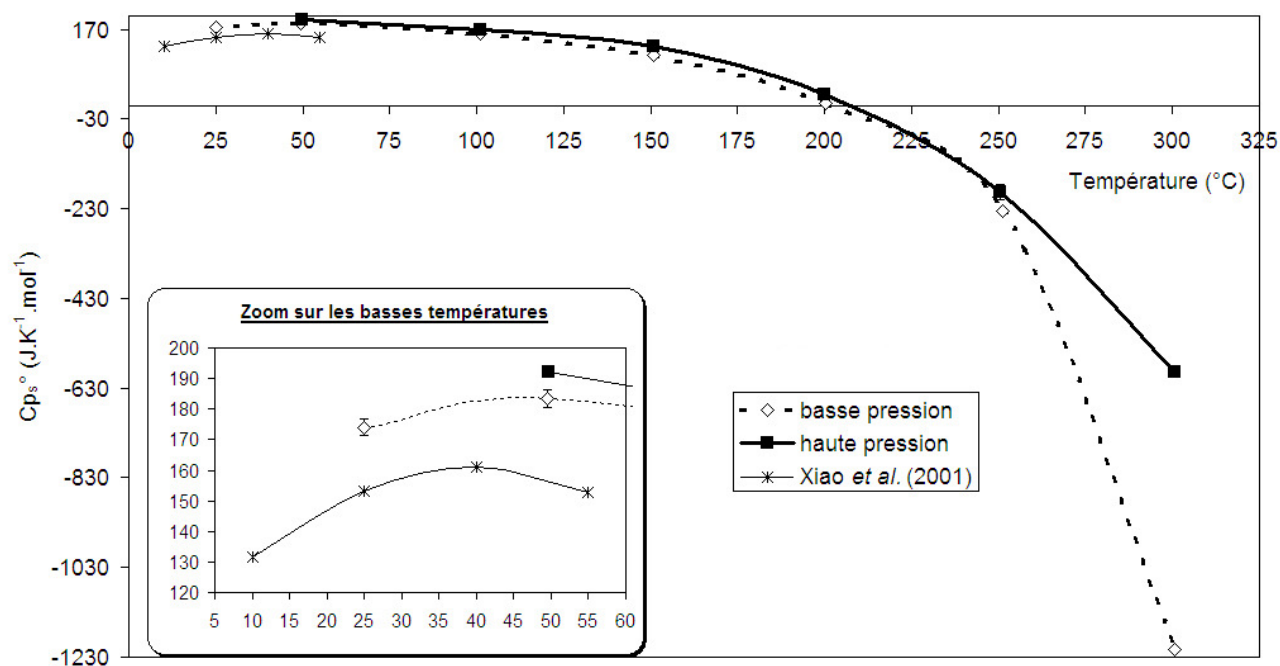


Figure I-80 : Évolution des capacités calorifiques molaires standard de $\text{HCF}_3\text{SO}_3(\text{aq})$ en fonction de la température et de la pression. Comparaison avec les données de Xiao *et al.* (2001).

Tableau I-26 : Comparaison de nos capacités calorifiques standard d'acide triflique avec celles de Xiao *et al.* (2001).

| T /°C | p /MPa | $C_{p,s}^0$ / J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ Notre étude | $C_{p,s}^0$ / J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ Xiao <i>et al.</i> (2001) |
|------------|-------------|---|---|
| 10,0 | 0,1 | / | 131,5 |
| 25,0 | 0,1 | 174,0 (<i>Picker</i>) | 153,1 |
| 40,0 | 0,1 | / | 161,2 |
| 49,5 | 0,1 | 183,3 (2,6) | / |
| 55,0 | 0,1 | / | 152,9 |

La **Figure I-81** montre l'évolution du coefficient $B^C = \beta^{(0)C}$ pour $HCF_3SO_3(aq)$ en fonction de la température à basse et haute pressions. Le paramètre B^C est beaucoup mieux contraint que le paramètre B^V (**Tableau I-10** et **Figure I-49**). A basse et haute pressions, il diminue avec la température jusqu'à 250°C (diminution plus marquée pour les hautes pressions) puis augmente (plus rapidement pour les basses pressions). Le paramètre B^C est plus fortement dépendant de la température que de la pression.

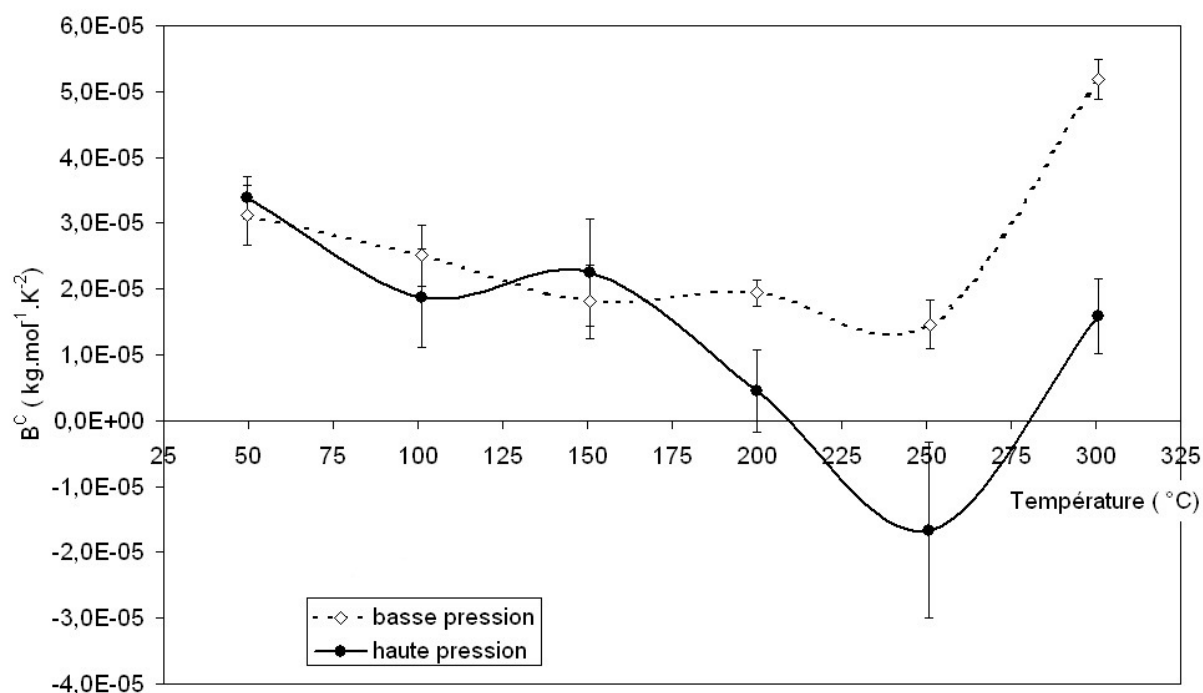


Figure I-81 : Évolution du paramètre B^C pour $HCF_3SO_3(aq)$ en fonction de la température, à basse (proche de la pression de saturation) et à haute pression (28 MPa).

Triflate de sodium

Le **Tableau I-27** liste les valeurs de la pente de Debye-Hückel A_{DH}^C (relation **I-2-9**), la capacité calorifique standard $C_{p,s}^0$ (en J.K⁻¹.mol⁻¹), l'erreur sur la capacité calorifique standard $\sigma C_{p,s}^0$ reflétant la dispersion des points expérimentaux, la déviation standard de corrélation sy , le paramètre B^C obtenu à partir de la corrélation par l'équation (**I-2-7**) ($\beta^{(1)} = C^{(v)} = 0$), la densité ρ_w et l'expansivité α_w (paragraphe **I.1.4**) de l'eau, et la fonction de Born X (relation **I-2-13**).

Tableau I-27 : Paramètres de corrélation de l'équation de Pitzer pour $\text{NaCF}_3\text{SO}_3(\text{aq})$ (cf. texte pour explications).

| T /°C | p /MPa | A_{DH}^C /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | $C_{p,s}^\circ$ /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | $\sigma C_{p,s}^\circ$ /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | sy /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | B^C /kg.mol ⁻¹ .K ⁻² | σB^C /kg.mol ⁻¹ .K ⁻² | ρ_w /kg.m ⁻³ | α_w /K ⁻¹ | $X \text{ Born}$ |
|------------|-------------|---|--|---|---|---|--|---------------------------------|--------------------------------|------------------|
| 49,5 | 2,0 | 39,690 | 239,9 | 14,3 | 4,9 | 3,4927E-05 | 3,5932E-05 | 989,1 | 6,78E-06 | -3,05E-07 |
| 100,9 | 1,4 | 60,570 | 220,8 | 8,9 | 4,3 | 4,0103E-05 | 1,6835E-05 | 958,3 | 5,33E-06 | -3,88E-07 |
| 150,8 | 10,6 | 94,200 | 157,1 | 14,8 | 11,1 | 1,9775E-05 | 1,9681E-05 | 921,9 | 5,53E-06 | -5,21E-07 |
| 200,0 | 2,9 | 185,500 | 50,7 | 1,8 | 1,3 | 2,5984E-05 | 2,2139E-06 | 865,7 | 8,65E-06 | -9,02E-07 |
| 251,0 | 10,5 | 396,900 | -186,6 | 4,0 | 3,5 | 2,0083E-05 | 4,2081E-06 | 804,8 | 1,49E-05 | -1,71E-06 |
| 300,7 | 10,5 | 1533,000 | -1144,5 | 3,0 | 2,8 | 6,6545E-05 | 2,5529E-06 | 715,0 | 4,84E-05 | -5,89E-06 |
| 49,6 | 28,0 | 37,270 | 244,5 | 7,3 | 5,7 | 2,5798E-05 | 1,7940E-05 | 1000,0 | 5,84E-06 | -2,85E-07 |
| 101,0 | 28,4 | 54,940 | 228,3 | 5,7 | 8,6 | 3,0276E-05 | 9,3932E-06 | 970,4 | 4,60E-06 | -3,51E-07 |
| 150,8 | 28,5 | 85,230 | 172,3 | 6,8 | 2,3 | 1,7546E-05 | 9,1472E-06 | 931,4 | 4,83E-06 | -4,71E-07 |
| 201,0 | 28,4 | 146,800 | 45,2 | 15,0 | 10,4 | -1,0186E-05 | 1,8913E-05 | 882,5 | 6,36E-06 | -7,11E-07 |
| 250,8 | 28,3 | 291,900 | -111,5 | 5,8 | 6,7 | 2,7615E-07 | 5,9727E-06 | 823,0 | 1,03E-05 | -1,26E-06 |
| 300,7 | 27,7 | 769,100 | -532,7 | 7,1 | 7,4 | 2,8859E-05 | 5,3735E-06 | 746,1 | 2,24E-05 | -2,96E-06 |

La **Figure I-82** représente les capacités calorifiques standard en fonction de la température, à basse pression et à 28 MPa, ainsi que les données de Xiao *et al.* (2001) à basse température et 0.1 MPa. Les $C_{p,s}^0$ du triflate de sodium diminuent de 50°C vers moins l'infini à l'approche du point critique, et augmentent systématiquement avec la pression : c'est le comportement des électrolytes. Nos mesures à basse température et basse pression ont des valeurs très largement supérieures à celles de Xiao *et al.* (2001) : environ 90 J.K⁻¹.mol⁻¹ à 50-55°C (**Tableau I-28**).

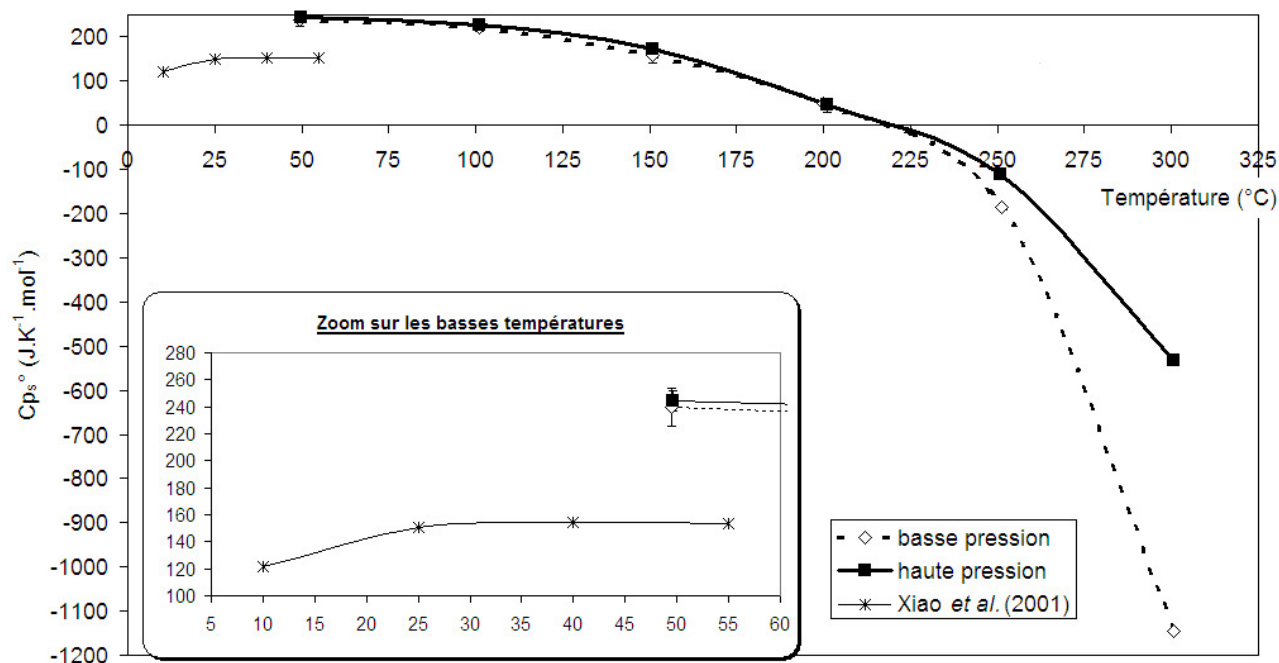
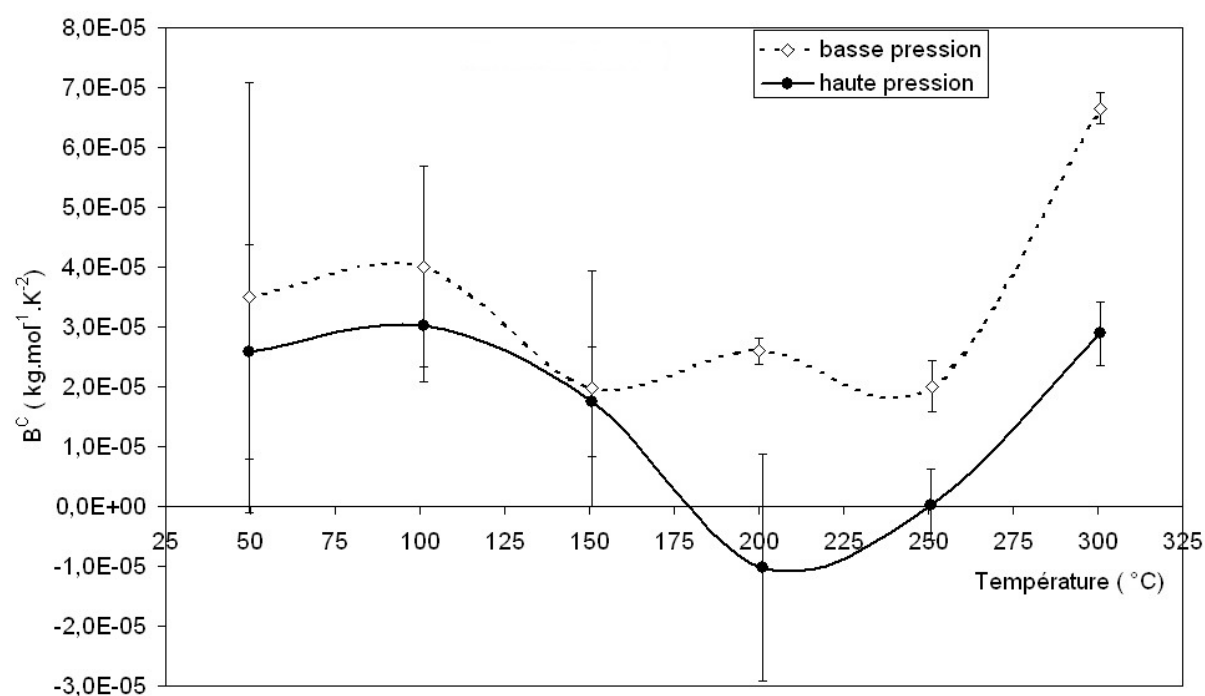
**Figure I-82** : Capacités calorifiques molaires standard de $\text{NaCF}_3\text{SO}_3(\text{aq})$ en fonction de la température et de la pression. Comparaison avec les données de Xiao *et al.* (2001).

Tableau I-28 : Comparaison de nos capacités calorifiques standard de triflate de sodium avec celles de Xiao *et al.* (2001).

| T /°C | p /MPa | $C_{p,s}$ /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ Notre étude | $C_{p,s}$ /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ Xiao <i>et al.</i> (2001) |
|------------|-------------|--|--|
| 10,0 | 0,1 | / | 144,1 |
| 25,0 | 0,1 | 198,8 (<i>Picker</i>) | 193,6 |
| 40,0 | 0,1 | / | 206,3 |
| 49,5 | 0,1 | 239,9 (14,3) | / |
| 55,0 | 0,1 | / | 202,1 |

La **Figure I-83** montre l'évolution du coefficient $B^C = \beta^{(0)C}$ pour $\text{NaCF}_3\text{SO}_3(\text{aq})$ en fonction de la température à basse et haute pressions. Le paramètre B^C pour les solutions du triflate de sodium montre la même évolution que le paramètre B^C pour les solutions d'acide triflique (**Figure I-82**) avec cependant une diminution avec la température jusqu'à 200°C suivie d'une augmentation. Il est également moins bien contraint (**Tableau I-27**). Le paramètre B^C est plus fortement dépendant de la température que de la pression.

**Figure I-83** : Évolution du paramètre B^C pour $\text{NaCF}_3\text{SO}_3(\text{aq})$ en fonction de la température, à basse (proche de la pression de saturation) et à haute pression (28 MPa).

I.7.1.3. Corrélation à l'aide du modèle H.K.F.

Nous corrélons l'ensemble des capacités calorifiques standard (basse et haute pression confondues) précédemment obtenues, de l'acide triflique (**Tableau I-25**) et du triflate de sodium (**Tableau I-27**) à l'aide du modèle H.K.F. (**équation I-2-18**). Le **Tableau I-29** donne les valeurs des paramètres de corrélation, ainsi que leurs incertitudes, déterminées pour l'acide triflique et pour le triflate de sodium. Des paramètres sont mal définis : le paramètre a_4 pour l'acide triflique, et les paramètres c_2 et a_4 pour le triflate de sodium. La déviation standard pondérée est du même ordre pour l'acide triflique (4.49) et pour le triflate de sodium (4.28). Contrairement aux volumes, ici, la déviation moyenne pondérée est plus importante à haute pression qu'à basse pression. Enfin, les paramètres a_3 , a_4 et ω sont très différents de ceux précédemment dérivés de la corrélation des volumes standard (**Tableau I-14**).

Tableau I-29 : Paramètres de corrélation du modèle H.K.F. pour $HCF_3SO_3(aq)$ et $NaCF_3SO_3(aq)$.

| | Acide triflique | | Triflate de sodium | |
|--|-----------------|------------------|--------------------|------------------|
| | Paramètre | Erreur paramètre | Paramètre | Erreur paramètre |
| c_1 (J.mol ⁻¹) | 357,9860 | 31,2612 | 404,7370 | 39,4382 |
| c_2 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) | -660 125 | 427 786 | -587 865 | 1 549 450 |
| a_3 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ .MPa ⁻¹) | 0,00537989 | 3,00854E-07 | 0,000396579 | 1,47878E-07 |
| a_4 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) | -401,6770 | 1 770,4600 | -37,8039 | 7 716,0500 |
| ω (J.mol ⁻¹) | 538 384,0 | 25 202,2 | 534 206,0 | 18 410,3 |

La **Figure I-84** montre les différences calorimétriques entre chacun des deux modes de corrélation. Que ce soit pour l'acide triflique ou le triflate de sodium, les différences sont très faibles, surtout à basse pression (inférieures à 15 J.K⁻¹.mol⁻¹).

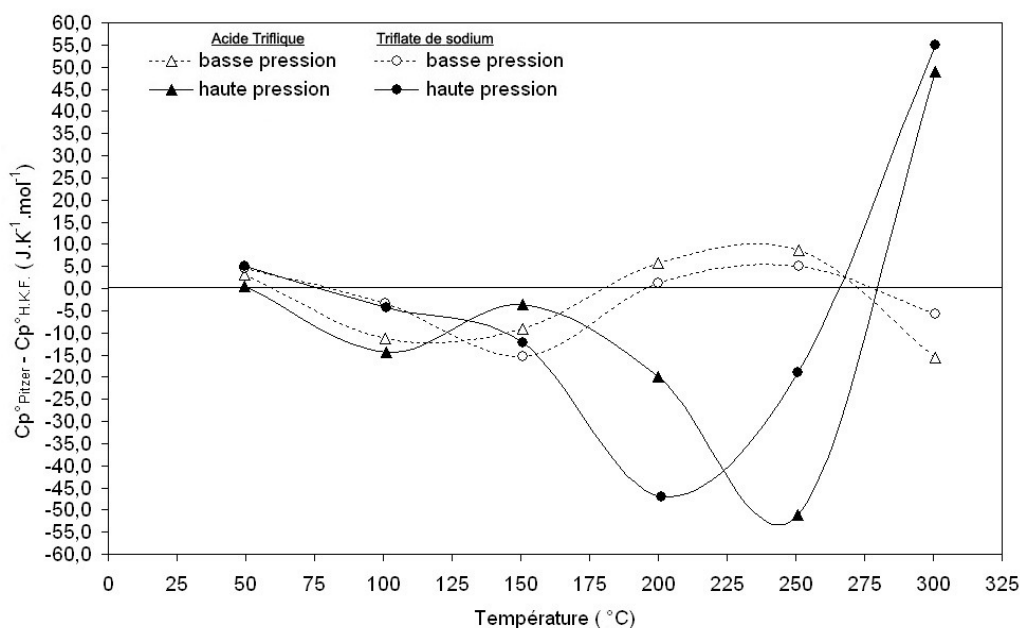


Figure I-84 : Différences calorimétriques observées, pour l'acide triflique et le triflate de sodium, entre les capacités calorifiques standard obtenues à l'aide du modèle de Pitzer et celles obtenues à l'aide du modèle H.K.F., en fonction de la température et de la pression.

I.7.1.4. Capacités calorifiques standard de l'anion triflate

Comme pour les volumes molaires standard de l'anion triflate, les capacités calorifiques standard de l'anion triflate peuvent être déterminées soit à partir des capacités calorifiques standard de l'acide triflique (propriétés conventionnelles), soit à partir des capacités calorifiques standard du triflate de sodium et du cation Na^+ . Xiao et Tremaine (1997b) prennent pour valeurs de $C_{p,s}^0(Na^+, aq)$ celles de Hovey *et al.* (1988b) (**Tableau I-30**). Pour notre étude, nous avons procédé comme pour les volumes. Les valeurs de $C_{p,s}^0(Na^+, aq)$ ont été déterminées de trois façons différentes et dans les conditions expérimentales de nos mesures calorimétriques de triflate de sodium (**Tableau I-30**) : utilisation des modèles de corrélation H.K.F. et S.O.C.W. et utilisation des données expérimentales de Archer (1992) et Tremaine *et al.* (1986) ou Sharygin et Wood (1997).

Dans le **Tableau I-30**, nous avons calculé les données calorimétriques de l'anion chlorure à l'aide des modèles H.K.F. $[C_{p,s}^0(Cl_{HKF}^-)]$ et S.O.C.W. $[C_{p,s}^0(Cl_{SOCW}^-)]$ et nous les avons comparées avec les données calorimétriques de l'acide chlorhydrique en utilisant les équations de corrélations de Tremaine *et al.* (1986) $[C_{p,s}^0(HCl_{Trem})]$ pour les basses pressions et celles de Sharygin et Wood (1997) $[C_{p,s}^0(HCl_{SW})]$ pour les hautes pressions. La différence entre les capacités calorifiques expérimentales $[C_{p,s}^0(HCl_{Trem})]$ et $C_{p,s}^0(HCl_{SW})$ et les $C_{p,s}^0(Cl_{HKF}^-)$ et $C_{p,s}^0(Cl_{SOCW}^-)$ augmente avec la température comme pour les volumes mais de façon plus importante. Ensuite, nous avons calculé $C_{p,s}^0(Na_{HKF}^+)$ et $C_{p,s}^0(Na_{SOCW}^+)$ que nous avons combiné avec $C_{p,s}^0(Cl_{HKF}^-)$ et $C_{p,s}^0(Cl_{SOCW}^-)$ respectivement, et comparés avec les données calorimétriques du chlorure de sodium compilées par Archer (1992) $[C_{p,s}^0(NaCl_{Archer})]$. De même, la différence entre les capacités calorifiques expérimentales $[C_{p,s}^0(NaCl_{Archer})]$ et les capacités calorifiques calculées augmente avec la température comme pour les volumes mais de façon plus importante. Enfin, nous avons calculé les données calorimétriques de Na^+ à partir des données expérimentales de Archer (1992) et de Tremaine *et al.* (1986) ou Sharygin et Wood (1997) telles que : $C_{p,s}^0(Na_{Archer-Trem/SW}^+) = C_{p,s}^0(NaCl_{Archer}) - C_{p,s}^0(HCl_{Trem/SW})$.

Nous avons donc trois jeux de données calorimétriques pour Na^+ , $C_{p,s}^0(Na_{HKF}^+)$, $C_{p,s}^0(Na_{SOCW}^+)$ et $C_{p,s}^0(Na_{Archer-Trem}^+)$ pour les basses pressions et $C_{p,s}^0(Na_{Archer-SW}^+)$ pour les hautes pressions que nous allons combiner à nos mesures de $C_{p,s}^0(NaCF_3SO_3)$ afin d'accéder à la contribution de l'anion triflate.

Tableau I-30 : Capacités calorifiques molaires standard (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) (*cf.* texte pour explications).

| $T / ^\circ\text{C}$ | p / MPa | HCl (Trem.) Tremaine et al. (1986) | Cl^- (SOCW) | Cl^- (HKF) | δ (SOCW) $\text{Cl}^- - \text{HCl}$ | δ (HKF) $\text{Cl}^- - \text{HCl}$ | NaCl Archer (1992) | Na^+ (SOCW) | Na^+ (HKF) | δ (SOCW) $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- - \text{NaCl}$ | δ (HKF) $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- - \text{NaCl}$ | Na^+ (Archer - Trem.) NaCl - HCl |
|----------------------|------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------------------|---|--|-----------------------|-------------------------|------------------------|--|---|--|
| 24,997 | 0,1 | -126,60 | -124,1 | -122,6 | 2,50 | 4,00 | -84,94 | 44,8 | 38,1 | 5,64 | 0,44 | 41,7 |
| 49,547 | 2 | -112,40 | -115,2 | -105,8 | -2,80 | 6,60 | -58,56 | 43,8 | 48,9 | -12,84 | 1,66 | 53,8 |
| 100,947 | 1,4 | -126,04 | -116,4 | -115,9 | 9,64 | 10,14 | -75,79 | 46,0 | 50,6 | 5,39 | 10,49 | 50,2 |
| 150,847 | 10,6 | / | -124,5 | -148,9 | / | / | -125,63 | 32,0 | 45,6 | 33,13 | 22,33 | / |
| 200,047 | 2,9 | / | -190,8 | -240,1 | / | / | -247,33 | -15,0 | 29,3 | 41,53 | 36,53 | / |
| 251,047 | 10,5 | / | -344,2 | -445,6 | / | / | -475,56 | -104,1 | -5,0 | 27,26 | 24,96 | / |
| 300,747 | 10,5 | / | -1232,8 | -1287,4 | / | / | -1529,90 | -336,7 | -79,5 | -39,60 | 163,00 | / |
| $T / ^\circ\text{C}$ | p / MPa | HCl (SW) Sharygin et Wood (1997) | Cl^- (SOCW) | Cl^- (HKF) | δ (SOCW) $\text{Cl}^- - \text{HCl}$ | δ (HKF) $\text{Cl}^- - \text{HCl}$ | NaCl Archer (1992) | Na^+ (SOCW) | Na^+ (HKF) | δ (SOCW) $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- - \text{NaCl}$ | δ (HKF) $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- - \text{NaCl}$ | Na^+ (Archer - SW) NaCl - HCl |
| 49,647 | 28 | -102,87 | -103,4 | -97,5 | -0,53 | 5,37 | -43,13 | 46,0 | 55,2 | -14,28 | 0,83 | 59,7 |
| 101,047 | 28,4 | -115,13 | -105,3 | -106,7 | 9,83 | 8,43 | -60,96 | 48,7 | 54,4 | 4,36 | 8,66 | 54,2 |
| 150,847 | 28,5 | -161,76 | -111,6 | -137,6 | 50,16 | 24,16 | -109,57 | 35,1 | 48,1 | 33,07 | 20,07 | 52,2 |
| 201,047 | 28,4 | -243,37 | -141,8 | -198,3 | 101,57 | 45,07 | -192,21 | -7,1 | 37,6 | 43,31 | 31,51 | 51,2 |
| 250,847 | 28,3 | -358,68 | -234,7 | -335,1 | 123,98 | 23,58 | -351,13 | -84,6 | 15,5 | 31,83 | 31,53 | 7,5 |
| 300,747 | 27,7 | -508,51 | -555,3 | -740,6 | -46,79 | -232,09 | -863,44 | -233,6 | -38,0 | 74,54 | 84,84 | -354,9 |

modèle de corrélation SOCW (Sedlbauer et al., 2000)
modèle de corrélation HKF (Tanger et Helgeson, 1988)

| $T / ^\circ\text{C}$ | p / MPa | Na^+ (Hovey et al., 1988b) |
|----------------------|------------------|--|
| 10,00 | 0,1 | 21,8 |
| 25,00 | 0,1 | 42,2 |
| 40,00 | 0,1 | 52,8 |
| 55,00 | 0,1 | 49,5 |

Les **Figures I-85 et I-86** montrent l'évolution des capacités calorifiques molaires standard de l'anion triflate à basse et haute pression, respectivement. Comme pour les volumes, les capacités calorifiques de l'anion issues du triflate de sodium sont généralement plus grandes que celles de l'acide triflique et la différence s'accroît avec l'augmentation de la température et la diminution de la pression. Les raisons possibles de ce comportement particulier ont été déjà évoquées dans le **paragraphe I.6.1.4**.

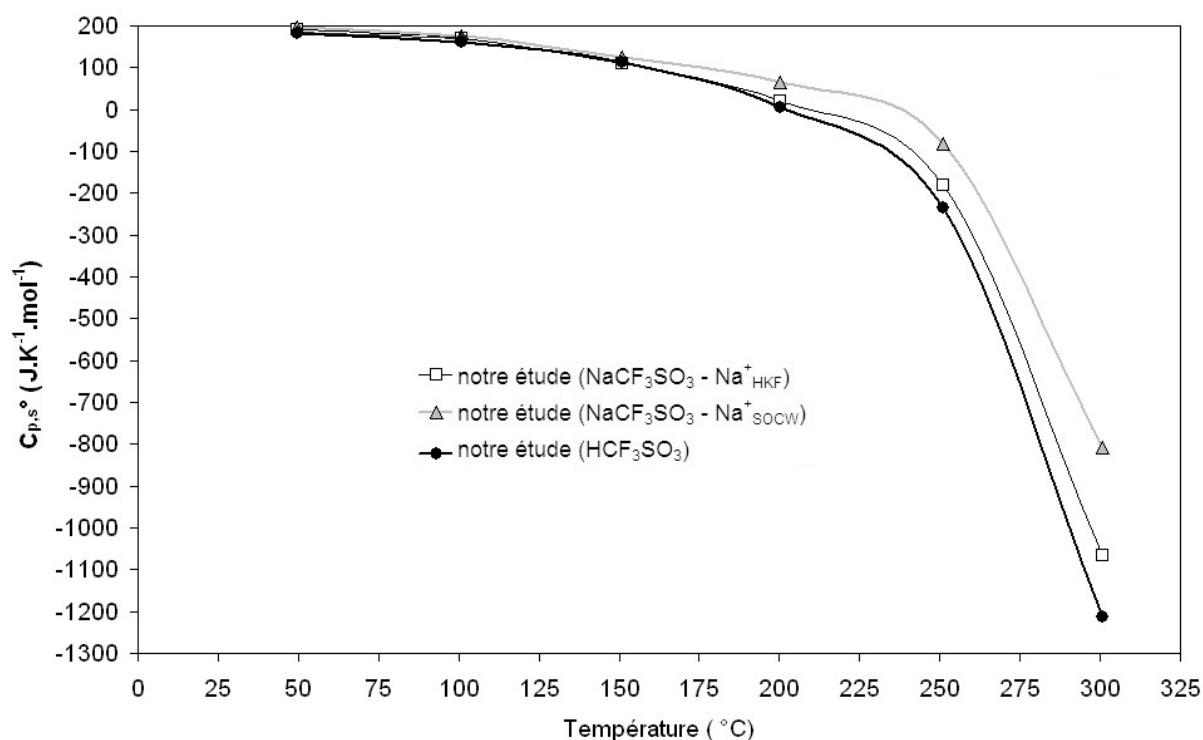


Figure I-85 : Évolution de la capacité calorifique standard de l'anion triflate en fonction de la température, à basse pression (proche de la pression de saturation de l'eau).

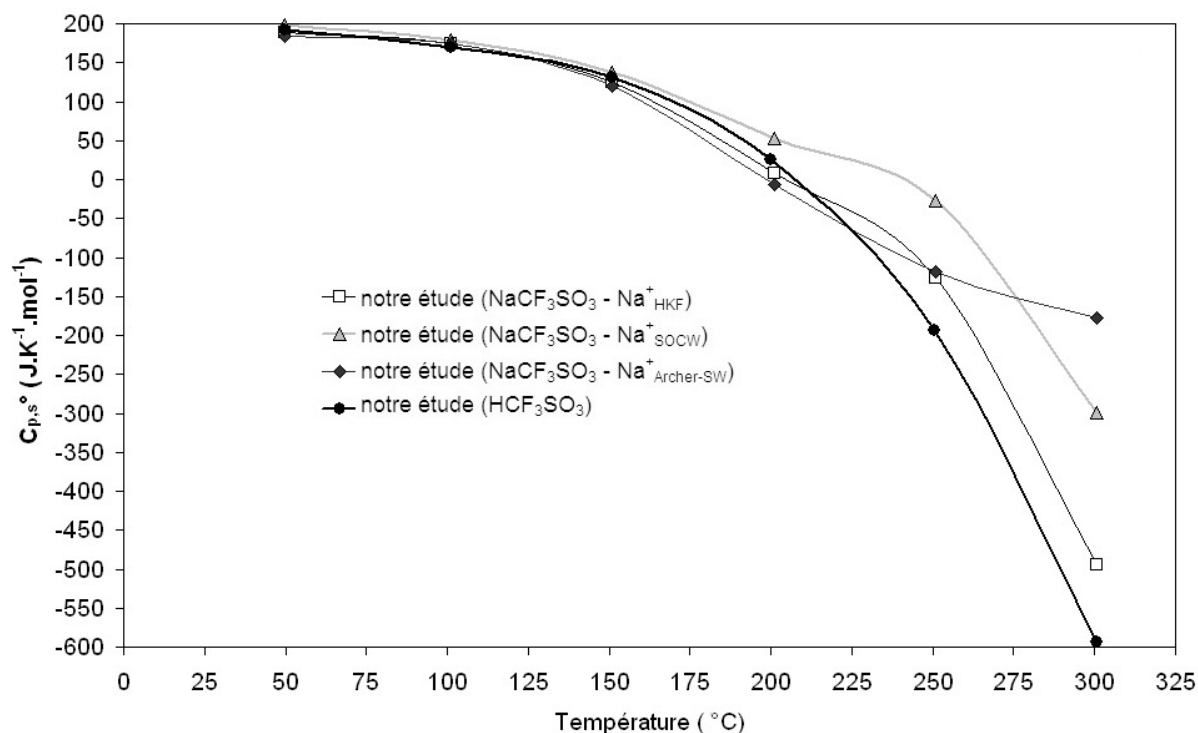


Figure I-86 : Évolution de la capacité calorifique standard de l'anion triflate en fonction de la température, à haute pression (28 MPa).

I.7.2. Électrolytes asymétriques (3:1) : $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

Nous avons réalisé les premières mesures de capacités calorifiques de quatre solutions de triflate de lanthanides ($\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3(\text{aq})$ noté LaT3 , $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3(\text{aq})$ noté NdT3 , $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3(\text{aq})$ noté GdT3 et $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3(\text{aq})$ noté YbT3), à 50, 100, 150, 200, 250 et 300 $^{\circ}\text{C}$, à 28 MPa et à une pression proche de la pression de saturation de l'eau (0.0032, 0.012, 0.10, 1.55, 3.98, 8.59 MPa) que nous appellerons *basse pression*. Les solutions étudiées sont de molalités 0.001, 0.025, 0.050, 0.150 et 0.300 mol.kg^{-1} , et contiennent une solution d'acide triflique en excès afin d'éviter l'hydrolyse à haute température (cf. **chapitre I-3**). Nous mesurons la capacité calorifique de mélange (solution de triflate de lanthanide + excès d'acide triflique) et à partir de la règle de Young et Smith (1954) (**relation I-3-2**), nous en déduisons la capacité calorifique molaire apparente du triflate de lanthanide. Les valeurs des capacités calorifiques molaires apparentes d'acide triflique ($C_{p,a}^{\phi}$) à la concentration du sel de lanthanide sont obtenues par interpolation de nos valeurs pour le système eau + acide triflique.

I.7.2.1. Résultats expérimentaux, corrélation et extrapolation

La capacité calorifique molaire apparente du triflate de lanthanide étudié, $C_{p,s}^\phi$, est représentée en fonction de la racine carrée de la force ionique I . Pour les électrolytes de type 3:1, la force ionique (**relation générale I-2-2**) est égale à six fois la molalité : $I = 6 \times m$. On a vu que $C_{p,s}^\phi$ est donnée par la relation générale (**I-1-18**) couplée à la relation (**I-5-8**). Aussi, nous avons établi, dans le **paragraphe I.6.3**, l'évolution de $\Delta\rho$ pour $La(CF_3SO_3)_3(aq)$, $Nd(CF_3SO_3)_3(aq)$, $Gd(CF_3SO_3)_3(aq)$ et $Yb(CF_3SO_3)_3(aq)$ en fonction de la molalité en triflate de lanthanide, de la molalité en acide triflique et de la pression, à 25°C, qui est donnée respectivement par les relations (**I-6-2**), (**I-6-3**), (**I-6-4**) et (**I-6-5**). En **Annexe I.3** sont données les valeurs des molalités en triflates de lanthanides, des capacités calorifiques molaires apparentes des triflates de lanthanides $C_{p,s}^\phi$, des molalités en acide triflique en excès dans la solution, ainsi que des capacités calorifiques molaires apparentes du mélange ternaire.

Les capacités calorifiques molaires apparentes des triflates de lanthanides à température et pression constantes sont corrélées en fonction de la molalité en utilisant le modèle d'interaction ionique de Pitzer (**équation I-2-9**). Dans le cas d'électrolyte 3:1, l'équation (**I-2-9**) s'écrit :

$$C_{p,s}^\phi = C_{p,s}^0 + 6 \frac{A_{DH}^C}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) - 6RT^2 B^C m + C^C m^2 \text{ avec } B^C = \beta^{(0)C} + 2\beta^{(1)C} f(I)$$

La prise en compte d'un ($\beta^{(0)C}$) ou deux paramètres ($\beta^{(0)C}$, $\beta^{(1)C}$ ou $\beta^{(0)C}$, C^C) de corrélation n'est sensible qu'à haute température (250 et 300°C) sur la valeur de la capacité calorifique standard (**Figure I-87**).

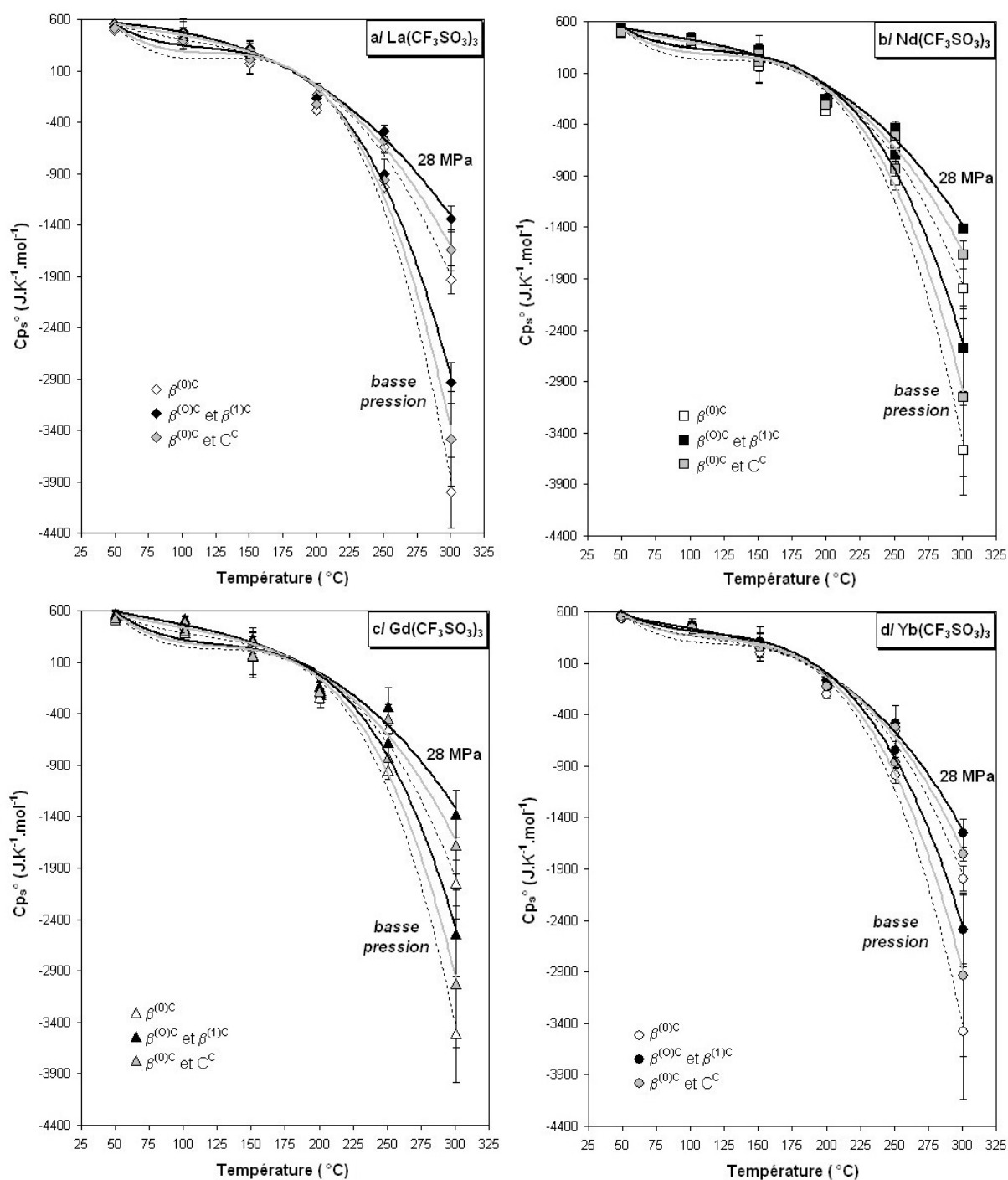


Figure I-87 : Évolution des capacités calorifiques standard en fonction de la température à basse pression (proche de la pression de saturation de l'eau) et à 28 MPa : influence des paramètres de corrélation ($\beta^{(0)C}$, $\beta^{(1)C}$ et C^C).

Les données présentes pour les triflates de lanthanides ne sont disponibles que sur une gamme de concentration restreinte (jusqu'à 0.3 mol.kg⁻¹). De ce fait, il n'est pas raisonnable d'introduire le paramètre d'interaction ternaire C^C . La prise en compte des deux paramètres, $\beta^{(0)C}$ et $\beta^{(1)C}$, améliore la déviation standard pondérée à haute température par rapport à l'utilisation d'un seul paramètre, $\beta^{(0)C}$, et l'erreur sur la capacité calorifique reste raisonnable (**Tableau I-31**). Par exemple, pour le triflate de lanthane, à 300°C et basse pression, la déviation standard pondérée est de 12.26 en utilisant $\beta^{(0)C}$, contre seulement 0.96 en utilisant deux paramètres.

Tableau I-31 : Influence du nombre de paramètres de corrélation pris en compte dans l'équation de Pitzer sur la déviation standard pondérée.

| | | | $\beta^{(0)C}$ | $\beta^{(0)C}$ et $\beta^{(1)C}$ |
|---|-------|----------------|----------------|----------------------------------|
| La(CF ₃ SO ₃) ₃ | 250°C | basse pression | 2.83 | 1.19 |
| | | 28 MPa | 2.49 | 0.29 |
| | 300°C | basse pression | 12.26 | 0.96 |
| | | 28 MPa | 7.91 | 0.99 |
| Nd(CF ₃ SO ₃) ₃ | 250°C | basse pression | 3.68 | 0.47 |
| | | 28 MPa | 2.65 | 0.62 |
| | 300°C | basse pression | 14.52 | 2.76 |
| | | 28 MPa | 6.77 | 0.20 |
| Gd(CF ₃ SO ₃) ₃ | 250°C | basse pression | 4.18 | 1.35 |
| | | 28 MPa | 2.55 | 1.11 |
| | 300°C | basse pression | 13.16 | 2.58 |
| | | 28 MPa | 5.25 | 0.93 |
| Yb(CF ₃ SO ₃) ₃ | 250°C | basse pression | 2.74 | 0.98 |
| | | 28 MPa | 1.45 | 1.20 |
| | 300°C | basse pression | 13.74 | 1.71 |
| | | 28 MPa | 3.83 | 0.78 |

Enfin, il n'est pas surprenant de devoir introduire deux paramètres de corrélation à haute température. La capacité calorifique est en effet une deuxième dérivée de l'énergie libre de Gibbs par rapport à la température, alors que le volume est seulement la première dérivée de l'énergie libre de Gibbs par rapport à la pression (**relations I-1-3**), ce qui fait d'elle une grandeur très sensible.

Les **Tableaux I-32, I-33, I-34 et I-35** listent, pour chaque triflate de lanthanide étudié, les valeurs de la pente de Debye-Hückel A_{DH}^C (relation **I-2-9**), la capacité calorifique standard $C_{p,s}^0$ (en J.K⁻¹.mol⁻¹), l'erreur sur la capacité calorifique standard $\sigma C_{p,s}^0$ reflétant la dispersion des points expérimentaux, la déviation standard de corrélation s_y , les paramètres $\beta^{(0)C}$ et $\beta^{(1)C}$ obtenus à partir de la corrélation par l'équation (**I-2-7**), la densité ρ_w et l'expansivité α_w (paragraphe **I.1.4**) de l'eau, et la fonction de Born X (relation **I-2-13**).

Tableau I-32 : Paramètres de corrélation de l'équation de Pitzer pour $La(CF_3SO_3)_3(aq)$ (cf. texte pour explications).

| T /°C | p /MPa | A_{DH}^C /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | $C_{p,s}^\circ$ /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | $\sigma C_{p,s}^\circ$ /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | sy /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | $\beta^{(0)C}$ /kg.mol ⁻¹ .K ⁻² | $\beta^{(1)C}$ /kg.mol ⁻¹ .K ⁻² | ρ_w /kg.m ⁻³ | α_w /K ⁻¹ | X_{Born} |
|------------|-------------|---|--|---|---|--|--|---------------------------------|--------------------------------|------------|
| 49,7 | 1,9 | 39,770 | 490,7 | 16,6 | 9,4 | 1,1818E-04 | / | 988,9 | 6,77E-06 | -3,05E-07 |
| 100,9 | 1,4 | 60,560 | 376,0 | 18,6 | 23,3 | 9,9184E-05 | / | 958,3 | 5,33E-06 | -3,88E-07 |
| 150,8 | 10,6 | 94,170 | 172,9 | 25,7 | 31,2 | 9,5355E-05 | / | 921,9 | 5,53E-06 | -5,20E-07 |
| 200,1 | 2,9 | 185,600 | -284,7 | 30,7 | 34,2 | 1,2541E-04 | / | 865,6 | 8,65E-06 | -9,02E-07 |
| 251,0 | 10,4 | 397,100 | -905,5 | 145,4 | 17,7 | 1,1019E-04 | 6,2221E-04 | 804,8 | 1,49E-05 | -1,71E-06 |
| 300,7 | 10,5 | 1537,000 | -2938,4 | 198,3 | 27,5 | 2,6486E-05 | 4,8623E-03 | 714,9 | 4,85E-05 | -5,91E-06 |
| 49,7 | 28,0 | 37,270 | 536,0 | 10,8 | 5,3 | 1,1306E-04 | / | 1000,0 | 5,84E-06 | -2,85E-07 |
| 101,0 | 28,4 | 54,930 | 439,5 | 21,4 | 18,7 | 9,0304E-05 | / | 970,4 | 4,60E-06 | -3,51E-07 |
| 150,8 | 28,8 | 85,120 | 261,6 | 22,7 | 17,3 | 9,1656E-05 | / | 931,5 | 4,82E-06 | -4,70E-07 |
| 201,0 | 28,6 | 146,500 | -138,1 | 13,2 | 15,2 | 8,5980E-05 | / | 882,6 | 6,35E-06 | -7,10E-07 |
| 250,7 | 28,3 | 291,500 | -490,7 | 57,3 | 3,7 | 5,8501E-05 | 6,0605E-04 | 823,1 | 1,03E-05 | -1,26E-06 |
| 300,7 | 27,7 | 768,800 | -1340,9 | 122,3 | 18,6 | 3,2510E-05 | 2,2702E-03 | 746,1 | 2,24E-05 | -2,96E-06 |

Tableau I-33 : Paramètres de corrélation de l'équation de Pitzer pour $Nd(CF_3SO_3)_3(aq)$ (cf. texte pour explications).

| T /°C | p /MPa | A_{DH}^C /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | $C_{p,s}^\circ$ /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | $\sigma C_{p,s}^\circ$ /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | sy /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | $\beta^{(0)C}$ /kg.mol ⁻¹ .K ⁻² | $\beta^{(1)C}$ /kg.mol ⁻¹ .K ⁻² | ρ_w /kg.m ⁻³ | α_w /K ⁻¹ | X_{Born} |
|------------|-------------|---|--|---|---|--|--|---------------------------------|--------------------------------|------------|
| 49,6 | 1,9 | 39,740 | 480,0 | 14,2 | 10,7 | 1,2278E-04 | / | 989,0 | 6,78E-06 | -3,05E-07 |
| 100,9 | 1,4 | 60,560 | 376,0 | 19,2 | 17,1 | 1,0542E-04 | / | 958,3 | 5,33E-06 | -3,88E-07 |
| 150,8 | 10,6 | 94,180 | 166,8 | 49,4 | 75,4 | 1,0549E-04 | / | 921,9 | 5,52E-06 | -5,20E-07 |
| 200,1 | 2,9 | 185,600 | -274,3 | 35,9 | 63,3 | 1,3461E-04 | / | 865,6 | 8,65E-06 | -9,02E-07 |
| 251,0 | 10,4 | 397,400 | -701,1 | 66,2 | 9,0 | 2,8176E-05 | 1,2919E-03 | 804,7 | 1,49E-05 | -1,71E-06 |
| 300,7 | 10,4 | 1541,000 | -2580,1 | 419,2 | 98,1 | -1,2960E-04 | 5,9905E-03 | 714,8 | 4,87E-05 | -5,92E-06 |
| 49,6 | 28,1 | 37,260 | 501,4 | 11,4 | 9,4 | 1,1743E-04 | / | 1000,0 | 5,84E-06 | -2,85E-07 |
| 101,0 | 28,5 | 54,930 | 405,5 | 13,1 | 14,3 | 9,7853E-05 | / | 970,4 | 4,60E-06 | -3,51E-07 |
| 150,8 | 28,7 | 85,150 | 240,9 | 34,2 | 24,7 | 1,0231E-04 | / | 931,5 | 4,83E-06 | -4,70E-07 |
| 201,0 | 28,5 | 146,600 | -193,2 | 12,8 | 10,7 | 8,2596E-05 | / | 882,6 | 6,35E-06 | -7,11E-07 |
| 250,8 | 28,4 | 291,200 | -432,9 | 59,8 | 10,6 | 2,2021E-05 | 8,8145E-04 | 823,1 | 1,03E-05 | -1,25E-06 |
| 300,647 | 27,5 | 773,9 | -1414,46 | 32,3 | 4,9 | 3,9591E-05 | 2,2292E-03 | 745,8 | 2,26E-05 | -2,98E-06 |

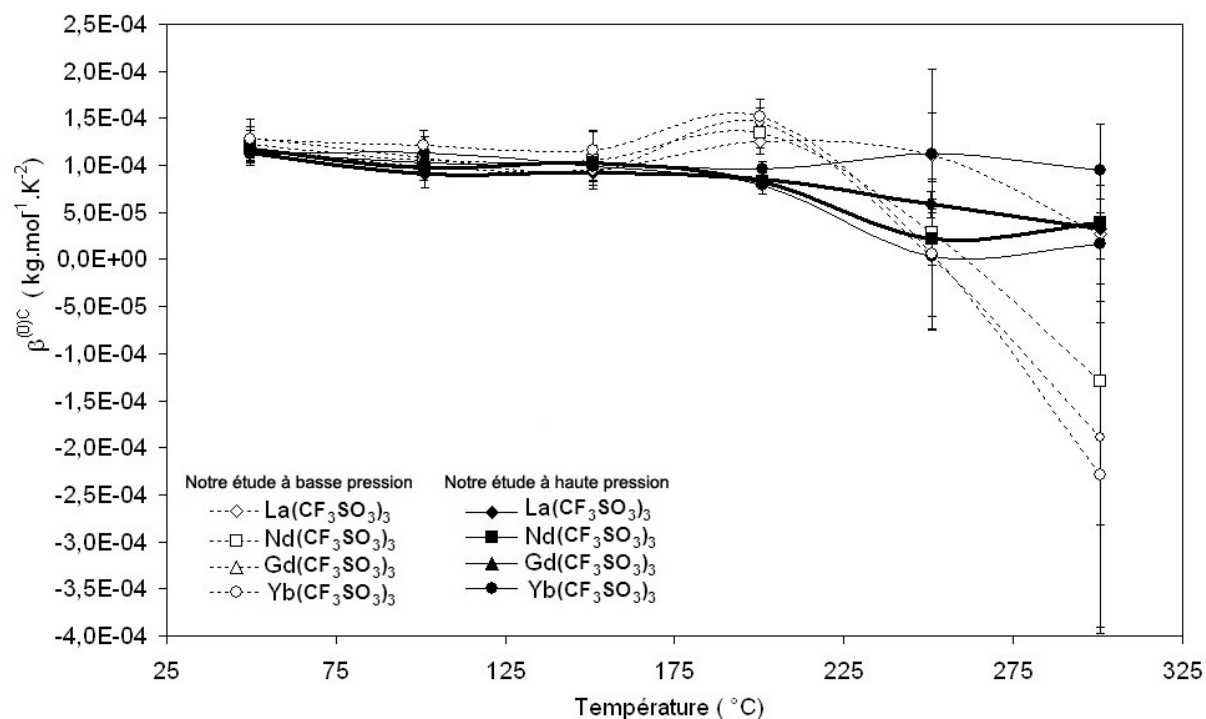
Tableau I-34 : Paramètres de corrélation de l'équation de Pitzer pour $Gd(CF_3SO_3)_3(aq)$ (cf. texte pour explications).

| T /°C | p /MPa | A_{DH}^C /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | $C_{p,s}^\circ$ /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | $\sigma C_{p,s}^\circ$ /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | sy /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | $\beta^{(0)C}$ /kg.mol ⁻¹ .K ⁻² | $\beta^{(1)C}$ /kg.mol ⁻¹ .K ⁻² | ρ_w /kg.m ⁻³ | α_w /K ⁻¹ | X_{Born} |
|------------|-------------|---|--|---|---|--|--|---------------------------------|--------------------------------|------------|
| 49,7 | 2,0 | 39,760 | 515,5 | 19,3 | 14,4 | 1,2940E-04 | / | 989,0 | 6,77E-06 | -3,05E-07 |
| 100,9 | 1,4 | 60,560 | 389,1 | 12,3 | 11,9 | 1,0803E-04 | / | 958,3 | 5,33E-06 | -3,88E-07 |
| 150,8 | 10,6 | 94,170 | 150,9 | 29,9 | 47,9 | 9,4005E-05 | / | 921,9 | 5,52E-06 | -5,20E-07 |
| 200,0 | 2,9 | 185,500 | -243,8 | 34,0 | 50,6 | 1,4476E-04 | / | 865,7 | 8,65E-06 | -9,02E-07 |
| 251,0 | 10,5 | 396,700 | -677,9 | 162,1 | 27,8 | 1,4778E-06 | 1,4347E-03 | 804,8 | 1,49E-05 | -1,71E-06 |
| 300,7 | 10,4 | 1543,000 | -2536,1 | 421,7 | 111,7 | -1,8950E-04 | 6,2959E-03 | 714,7 | 4,87E-05 | -5,93E-06 |
| 49,7 | 28,0 | 37,260 | 540,9 | 12,7 | 9,6 | 1,1262E-04 | / | 1000,0 | 5,84E-06 | -2,85E-07 |
| 101,0 | 28,3 | 54,960 | 460,6 | 24,2 | 26,8 | 1,1312E-04 | / | 970,4 | 4,60E-06 | -3,51E-07 |
| 150,8 | 28,5 | 85,220 | 261,6 | 27,5 | 35,3 | 9,9282E-05 | / | 931,4 | 4,83E-06 | -4,71E-07 |
| 201,0 | 28,4 | 146,800 | -179,8 | 22,3 | 22,6 | 7,8780E-05 | / | 882,5 | 6,36E-06 | -7,11E-07 |
| 250,8 | 28,4 | 291,300 | -331,2 | 181,6 | 26,2 | 3,3750E-06 | 1,0697E-03 | 823,1 | 1,03E-05 | -1,25E-06 |
| 300,7 | 27,7 | 770,000 | -1374,9 | 226,6 | 29,1 | 1,7172E-05 | 2,3433E-03 | 746,0 | 2,25E-05 | -2,96E-06 |

Tableau I-35 : Paramètres de corrélation de l'équation de Pitzer pour $Yb(CF_3SO_3)_3(aq)$ (cf. texte pour explications).

| T /°C | p /MPa | A_{DH}^C /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | $C_{p,s}^o$ /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | $\sigma C_{p,s}^o$ /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | sy /J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | $\beta^{(0)C}$ /kg.mol ⁻¹ .K ⁻² | $\beta^{(1)C}$ /kg.mol ⁻¹ .K ⁻² | ρ_w /kg.m ⁻³ | α_w /K ⁻¹ | X_{Born} |
|------------|-------------|---|--|---|---|--|--|---------------------------------|--------------------------------|------------|
| 49,5 | 1,9 | 39,700 | 535,1 | 12,7 | 10,3 | 1,2757E-04 | / | 989,0 | 6,78E-06 | -3,05E-07 |
| 100,9 | 1,4 | 60,560 | 426,8 | 16,7 | 14,2 | 1,2068E-04 | / | 958,3 | 5,33E-06 | -3,88E-07 |
| 150,8 | 10,7 | 94,160 | 205,3 | 38,0 | 35,5 | 1,1572E-04 | / | 921,9 | 5,52E-06 | -5,20E-07 |
| 200,0 | 2,9 | 185,500 | -203,4 | 42,8 | 59,0 | 1,5140E-04 | / | 865,7 | 8,65E-06 | -9,02E-07 |
| 251,0 | 10,5 | 396,800 | -745,8 | 172,4 | 29,3 | 5,9275E-06 | 1,3468E-03 | 804,8 | 1,49E-05 | -1,71E-06 |
| 300,7 | 10,4 | 1544,000 | -2494,3 | 357,2 | 84,5 | -2,2902E-04 | 6,4801E-03 | 714,7 | 4,87E-05 | -5,93E-06 |
| 49,6 | 28,0 | 37,270 | 532,0 | 9,6 | 6,8 | 1,1487E-04 | / | 1000,0 | 5,85E-06 | -2,85E-07 |
| 101,0 | 28,4 | 54,940 | 429,7 | 16,2 | 15,6 | 1,0321E-04 | / | 970,4 | 4,60E-06 | -3,51E-07 |
| 150,8 | 28,4 | 85,250 | 245,8 | 30,2 | 52,7 | 1,0260E-04 | / | 931,3 | 4,83E-06 | -4,71E-07 |
| 201,0 | 28,5 | 146,600 | -142,0 | 15,9 | 18,3 | 9,5676E-05 | / | 882,6 | 6,35E-06 | -7,10E-07 |
| 250,8 | 28,5 | 291,000 | -489,8 | 174,5 | 32,0 | 1,1197E-04 | 4,3986E-04 | 823,2 | 1,03E-05 | -1,25E-06 |
| 300,7 | 27,5 | 774,600 | -1552,3 | 134,8 | 27,9 | 9,5015E-05 | 1,8691E-03 | 745,7 | 2,26E-05 | -2,98E-06 |

Les capacités calorifiques standard sont beaucoup moins bien corrélées que les volumes : la déviation standard de corrélation sy est très importante. Les **Figures I-88 et I-89** montrent respectivement, pour chaque triflate de lanthanide, l'évolution des coefficients $\beta^{(0)C}$ et $\beta^{(1)C}$ en fonction de la température, à basse et haute pression. Le coefficient $\beta^{(0)C}$ est plus fortement de la température que de la pression, alors que le coefficient $\beta^{(1)C}$ est dépendant de la température et de la pression.

**Figure I-88** : Évolution du paramètre $\beta^{(0)C}$ pour $(La,Nd,Gd,Yb)CF_3SO_3(aq)$ en fonction de la température et de la pression.

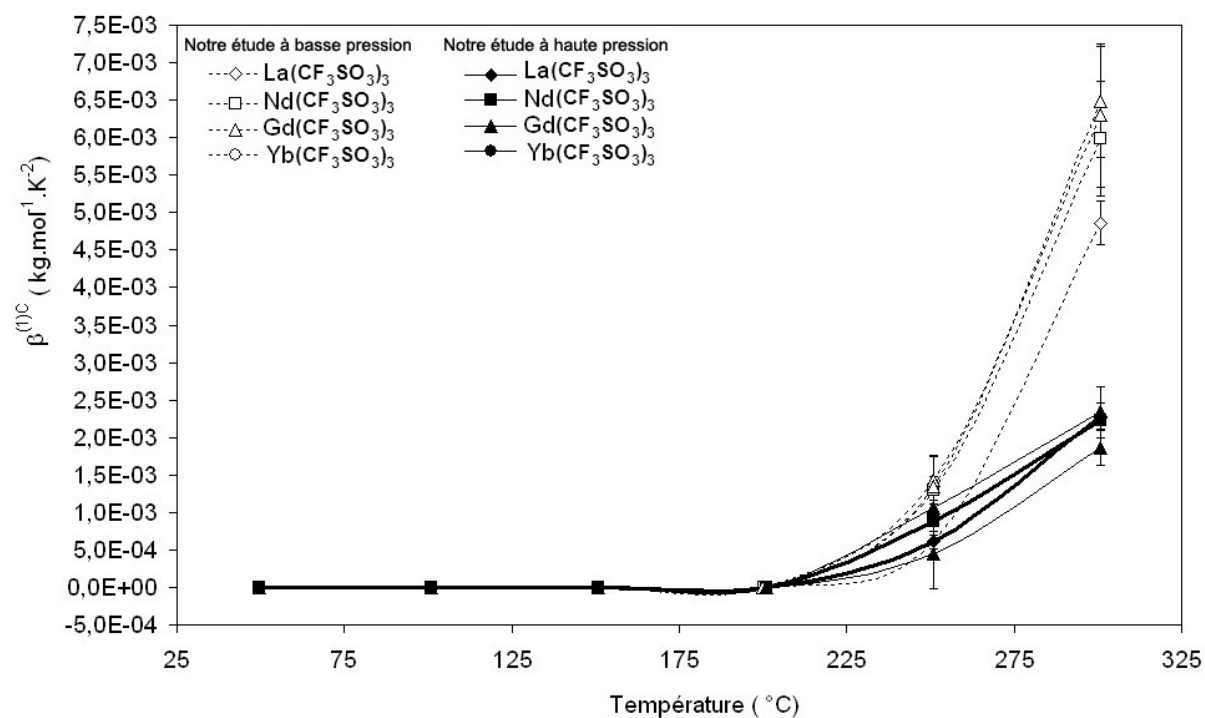


Figure I-89 : Évolution du paramètre $\beta^{(1)C}$ pour $(La, Nd, Gd, Yb)CF_3SO_3(aq)$ en fonction de la température et de la pression.

Les **Figures I-90, I-91, I-92, I-93, I-94 et I-95** montrent respectivement l'évolution des capacités calorifiques molaires apparentes de $La(CF_3SO_3)_3(aq)$, $Nd(CF_3SO_3)_3(aq)$, $Gd(CF_3SO_3)_3(aq)$ et $Yb(CF_3SO_3)_3(aq)$ en fonction de la racine carrée de la force ionique, à 50, 100, 150, 200, 250 et 300°C, à basse et haute pressions.

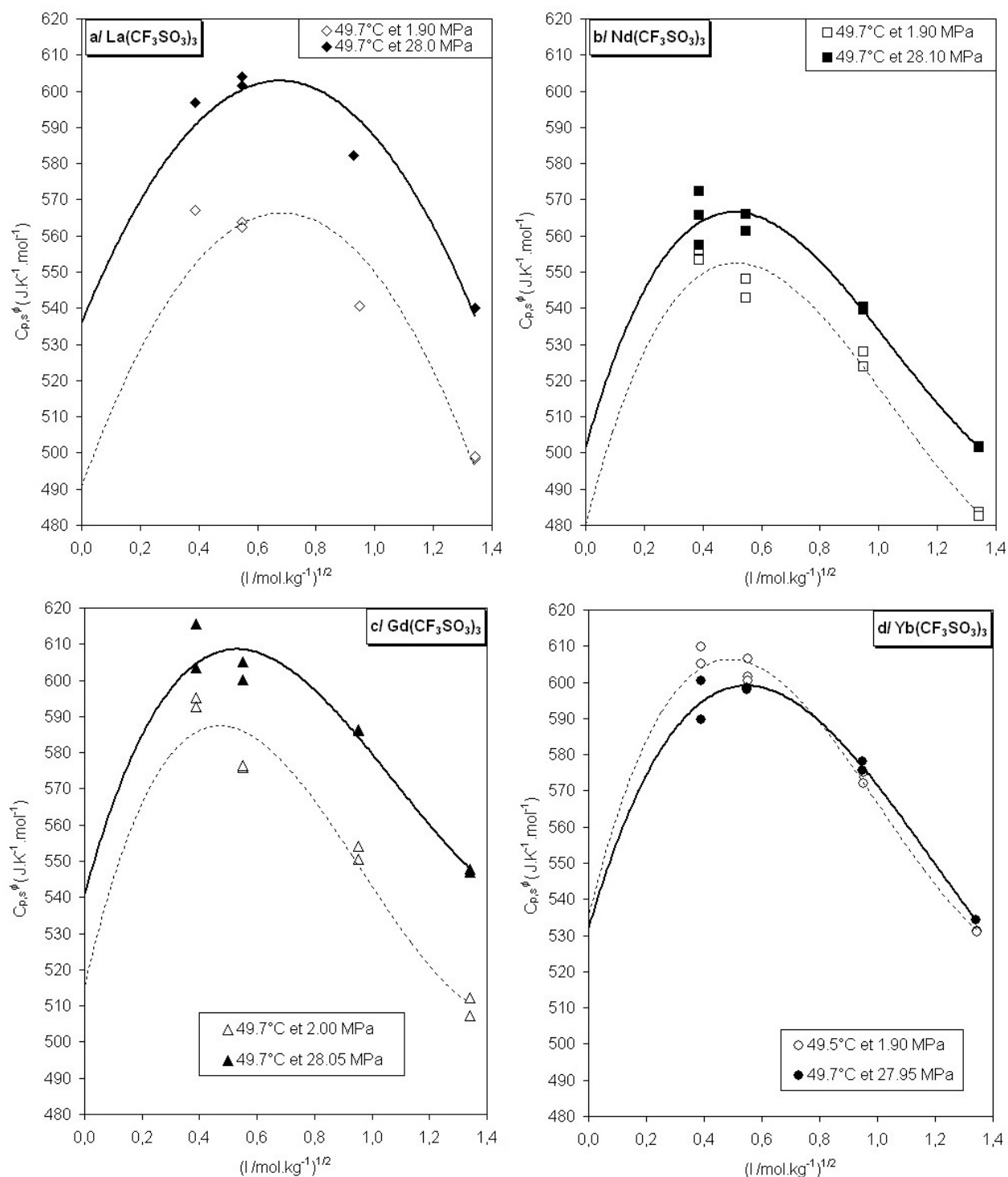


Figure I-90 : Capacités calorifiques molaires apparentes en fonction de $l^{1/2}$ pour $La(CF_3SO_3)_3$ (a), $Nd(CF_3SO_3)_3$ (b), $Gd(CF_3SO_3)_3$ (c) et pour $Yb(CF_3SO_3)_3$ (d), à 50°C, à basse et haute pressions. Corrélation avec $\beta^{(0)C}$.

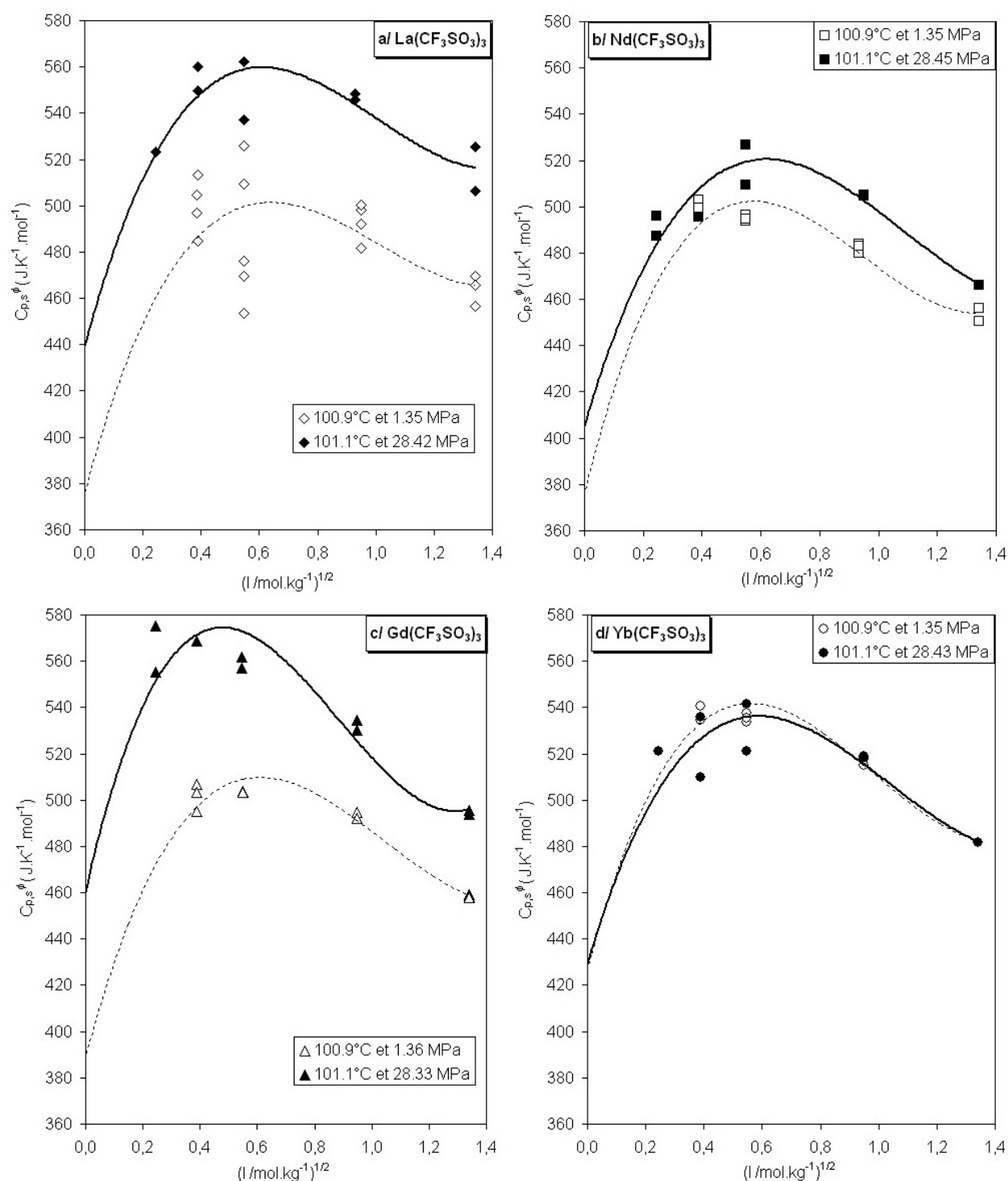


Figure I-91 : Capacités calorifiques molaires apparentes en fonction de $l^{1/2}$ pour $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (a), $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (b), $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (c) et pour $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (d), à 100°C, à basse et haute pressions. Corrélation avec $\beta^{(0)C}$.

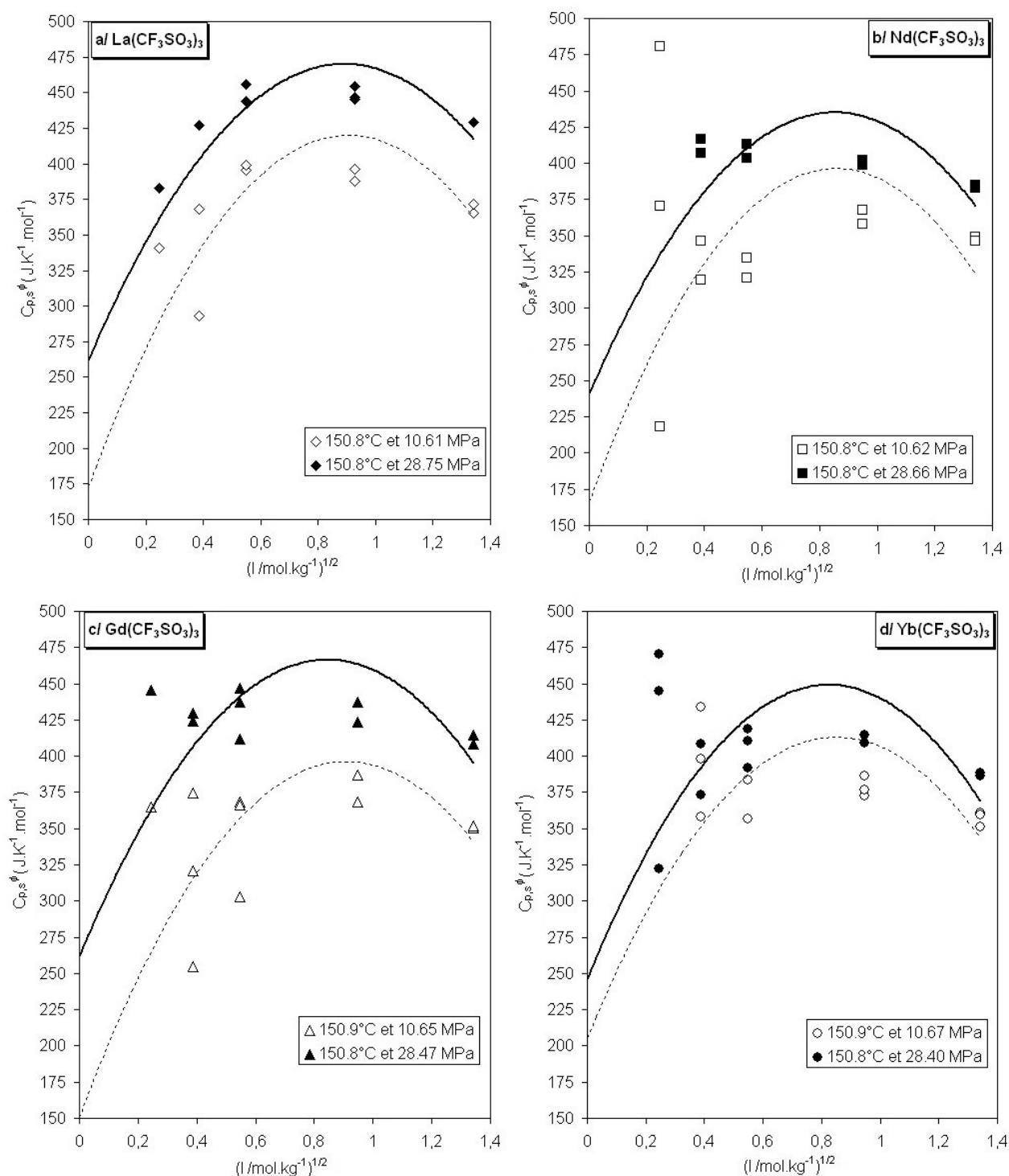


Figure I-92 : Capacités calorifiques molaires apparentes en fonction de $l^{1/2}$ pour $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (a), $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (b), $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (c) et pour $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (d), à 150°C, à basse et haute pressions. Corrélation avec β^{0C} .

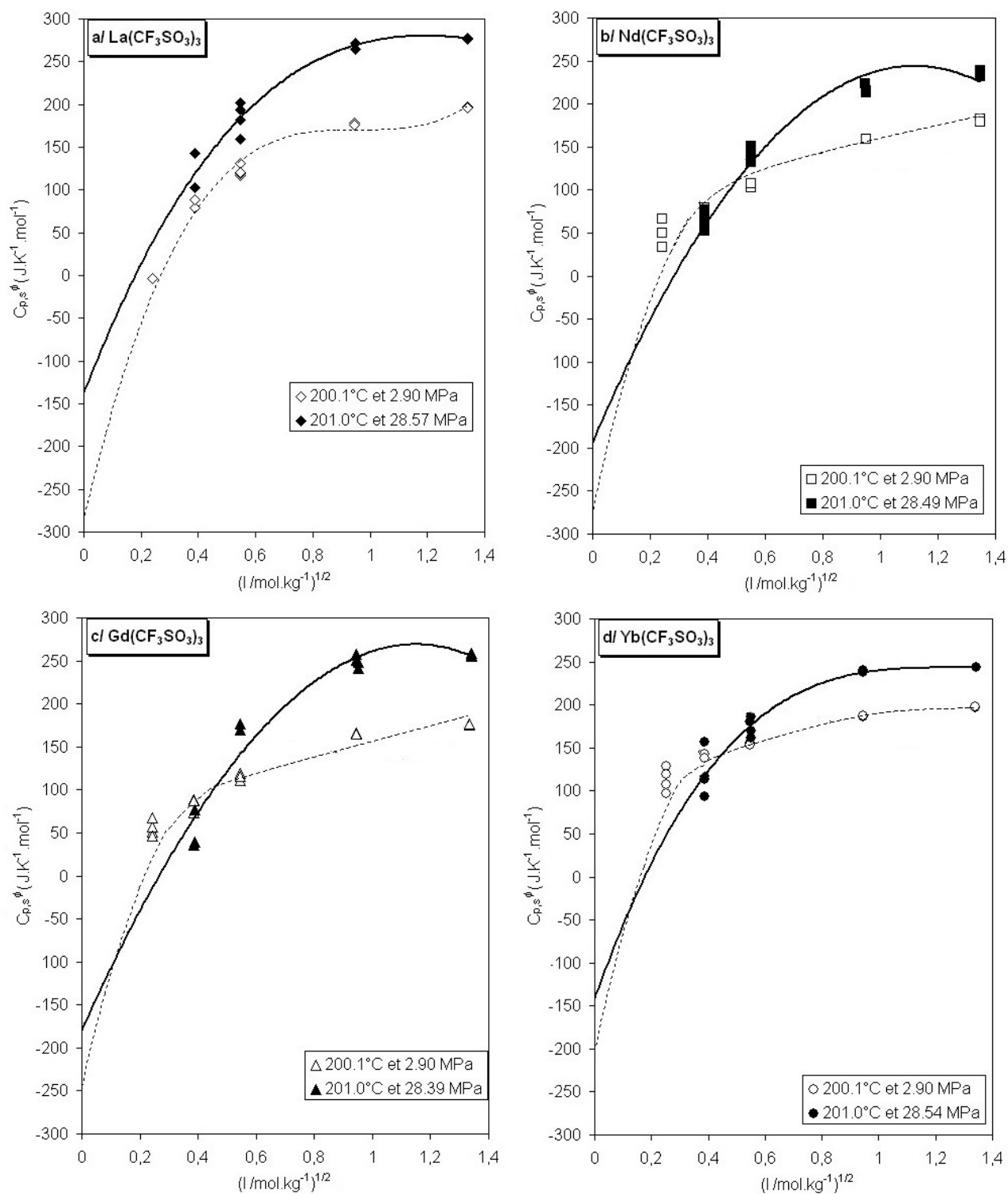


Figure I-93 : Capacités calorifiques molaires apparentes en fonction de $l^{1/2}$ pour $La(CF_3SO_3)_3$ (a), $Nd(CF_3SO_3)_3$ (b), $Gd(CF_3SO_3)_3$ (c) et pour $Yb(CF_3SO_3)_3$ (d), à 200°C, à basse et haute pressions. Corrélation avec $\beta^{(0)C}$.

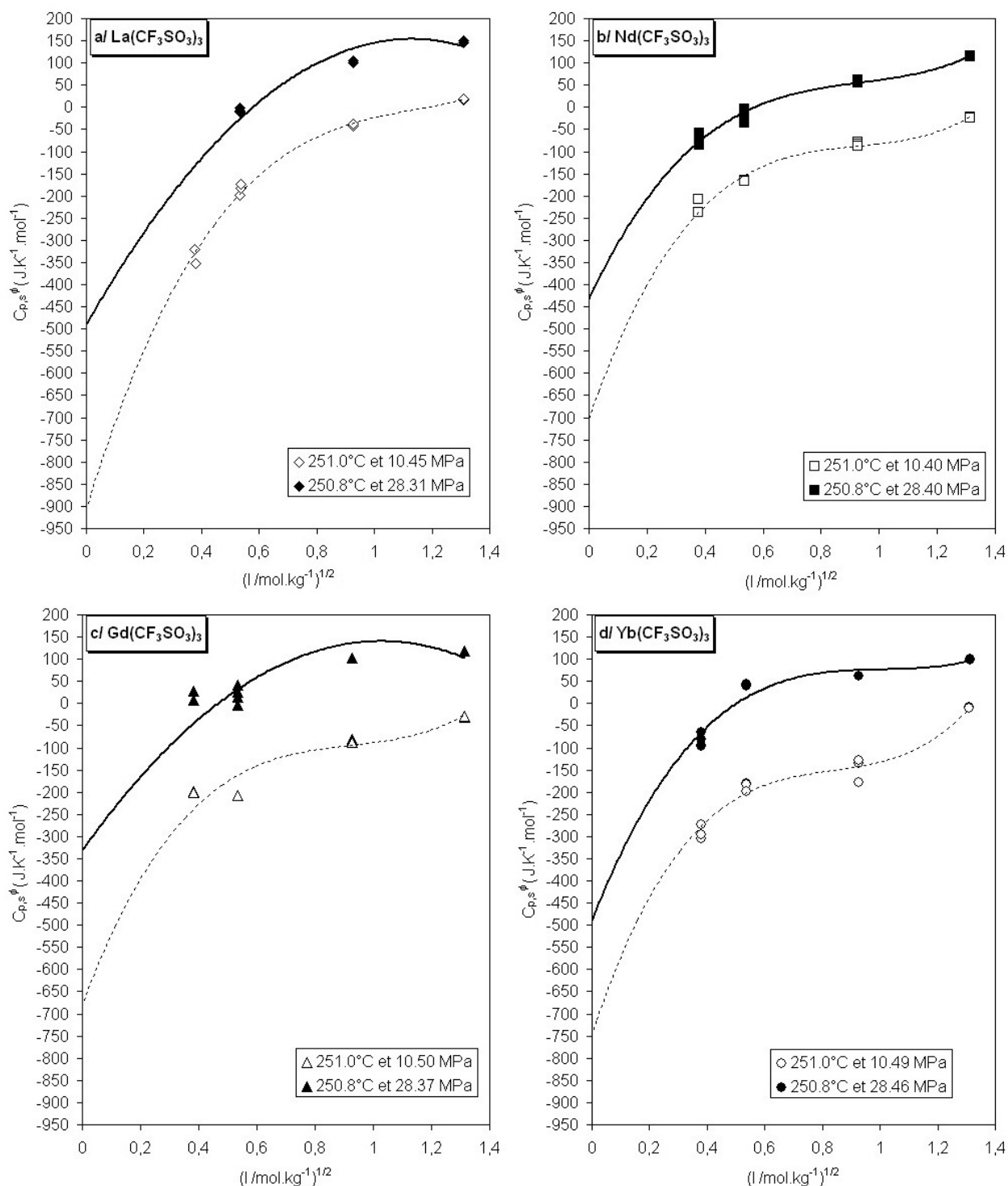


Figure I-94 : Capacités calorifiques molaires apparentes en fonction de $l^{1/2}$ pour $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (a), $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (b), $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (c) et pour $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (d), à 250°C, à basse et haute pressions. Corrélation avec $\beta^{(0)C}$ et $\beta^{(1)C}$.

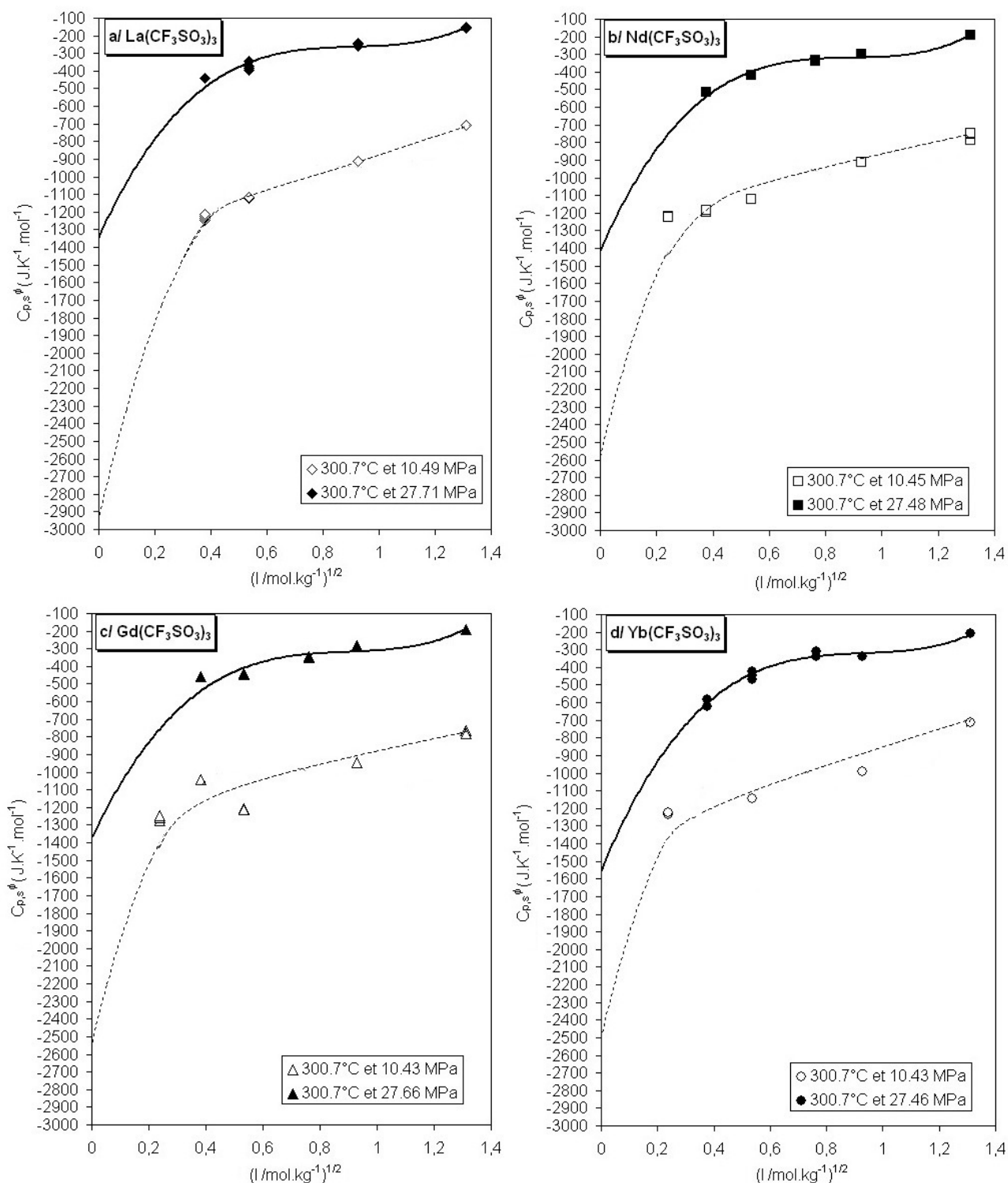


Figure I-95 : Capacités calorifiques molaires apparentes en fonction de $l^{1/2}$ pour $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (a), $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (b), $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (c) et pour $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (d), à 300°C , à basse et haute pressions. Corrélation avec $\beta^{(0)C}$ et $\beta^{(1)C}$.

La seule comparaison possible avec la littérature peut se faire, non pas pour les triflates de lanthanides, mais pour les cations, vers 50°C et à pression de saturation. En effet, comme on l'a vu dans le **Chapitre I.3**, les capacités calorifiques molaires des cations lanthanides ont été déterminées à 55°C et pression de saturation, à partir des capacités calorifiques standard des anions perchlorates (Xiao et Tremaine, 1996, 1997a ; Hakin *et al.*, 2003a, 2004b), chlorures (Xiao et Tremaine, 1996 ; Hakin *et al.*, 2003b) et nitrates (Hakin *et al.*, 2005). De notre côté, nos capacités calorifiques molaires standard des cations lanthanides sont déterminées, à 50°C et 2 MPa, à partir de $C_{p,s}^0(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_{\text{acide triflique}} = 183.3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ déterminée dans notre étude. La **Figure I-96** montre les capacités calorifiques standard des cations lanthanides issues de différents anions ; la courbe de Criss et Millero (1999) est tracée pour rappeler les valeurs des capacités calorifiques standard des cations lanthanides à 25°C et 0.1 MPa.

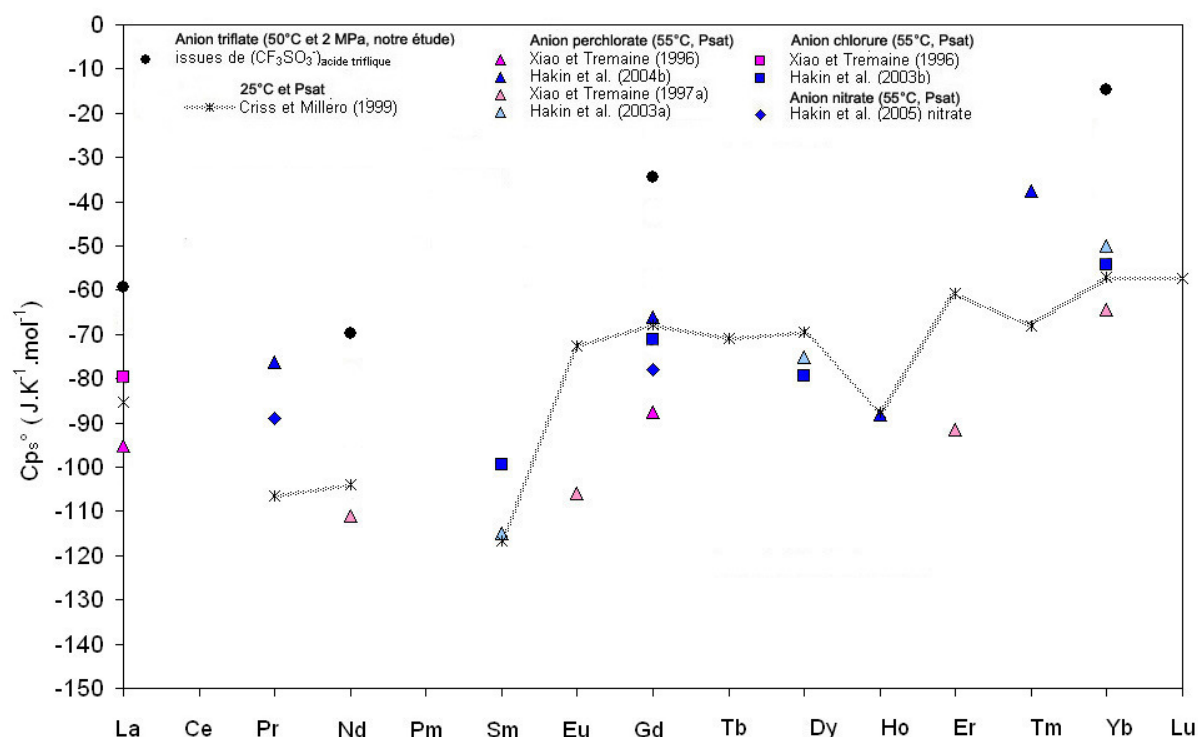


Figure I-96 : Évolution des capacités calorifiques molaires standard des cations lanthanides à 50°C et 2 MPa déterminées à l'aide de l'anion triflate, et comparaison avec les données de la littérature déterminées à l'aide d'autres anions, à 55°C et pression de saturation. La courbe représente les capacités calorifiques molaires standard des cations lanthanides à 25°C et 0.1 MPa (Criss et Millero, 1999).

On remarque tout d'abord, qu'il n'y a pas d'effet notable de la température sur les valeurs de $C_{p,s}^0(\text{Ln}^{3+})$. L'erreur est causée principalement sur le choix de l'anion dans la détermination de $C_{p,s}^0(\text{Ln}^{3+})$. Nos valeurs de $C_{p,s}^0(\text{Ln}^{3+})$ issues de $C_{p,s}^0(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_{\text{acide triflique}}$ sont systématiquement supérieures à toutes les autres valeurs.

I.7.2.2. Corrélation à l'aide du modèle H.K.F.

Comme pour les volumes, l'examen détaillé des capacités calorifiques molaires apparentes, ainsi que leur extrapolation à dilution infinie pour chaque couple (température, pression) montre que l'on ne peut pas faire la distinction entre les quatre sels de lanthanides, en liaison avec l'incertitude sur nos mesures expérimentales. Aussi, nous allons corréler l'ensemble des capacités calorifiques standard des quatre sels de lanthanides en fonction de la température, en utilisant le modèle H.K.F. La capacité calorifique molaire standard dans le modèle H.K.F. est donnée par la relation (I-2-18) :

$$C_p^0 = c_1 + c_2 \left(\frac{1}{T - \Theta} \right)^2 - 2T \left(\frac{1}{T - \Theta} \right)^3 \left(a_3(p - p_r) + a_4 \ln \left(\frac{\Psi + p}{\Psi + p_r} \right) \right) + \omega T X$$

Afin de déterminer les cinq paramètres ajustables, c_1 , c_2 , a_3 , a_4 et ω nous allons de nouveau corréler les capacités calorifiques standard précédemment déterminées à l'aide de l'équation de Pitzer, en fonction de la température et de la pression (i) de chaque triflates de lanthanides, puis (ii) de l'ensemble des triflates de lanthanides.

Corrélation de chacun des $Ln(CF_3SO_3)_3(aq)$

Nous corrélons l'ensemble des capacités calorifiques standard de $La(CF_3SO_3)_3(aq)$ (basse et haute pression confondues) (Tableau I-32), de $Nd(CF_3SO_3)_3(aq)$ (Tableau I-33), de $Gd(CF_3SO_3)_3(aq)$ (Tableau I-34) et de $Yb(CF_3SO_3)_3(aq)$ (Tableau I-35), en fonction de la température et de la pression, à l'aide du modèle H.K.F. Le Tableau I-36 indique les différentes déviations des données pour les quatre triflates de lanthanides. Les données de $Nd(CF_3SO_3)_3(aq)$ sont les plus dispersées. Enfin, notons que les déviations moyennes pondérées sont plus importantes à haute pression (3.5) qu'à basse pression (1.9).

Tableau I-36 : Déviation des données calorimétriques (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$), pour les quatre triflates de lanthanides, corrélées à l'aide du modèle H.K.F.

| Basse pression/Haute pression | La(CF ₃ SO ₃) ₃ | Nd(CF ₃ SO ₃) ₃ | Gd(CF ₃ SO ₃) ₃ | Yb(CF ₃ SO ₃) ₃ |
|-------------------------------|---|---|---|---|
| Nombre points | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Déviation standard pondérée | 4.14 | 6.23 | 3.44 | 3.53 |
| Déviation moyenne pondérée | 2.67 | 4.02 | 2.22 | 2.28 |
| Déviation maximale | 564.0 | -114.7 | -96.4 | -74.2 |

La différence entre les capacités calorifiques standard obtenues à l'aide du modèle de Pitzer et celles dérivées du modèle H.K.F. sont représentées sur la Figure I-97. De façon générale, les capacités calorifiques standard déterminées à l'aide du modèle de Pitzer sont supérieures à celles dérivées du modèle H.K.F. Pour les mesures jusqu'à 200°C, la différence observée est globalement inférieure à 100 $J.K^{-1}.mol^{-1}$. A plus haute température, les mesures diffèrent jusqu'à 600 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ pour les hautes pressions, voire 1200 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ pour les basses pressions.

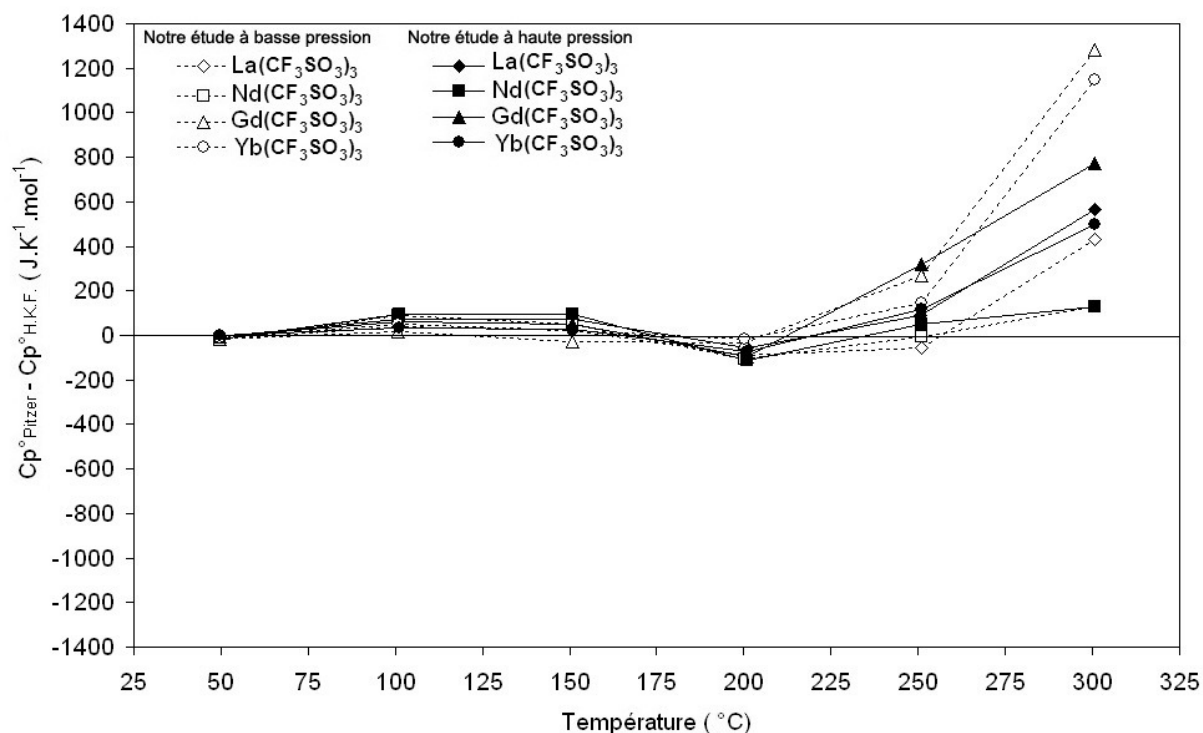


Figure I-97 : Différences calorimétriques observées pour chaque triflate de lanthanides entre les capacités calorifiques standard obtenus à l'aide du modèle de Pitzer et celles obtenues à l'aide du modèle H.K.F., en fonction de la température et de la pression.

Corrélation en fonction de la température et de la pression

Nous corrélons à présent l'ensemble des capacités calorifiques standard des quatre triflates de lanthanides, basse et haute pressions confondues, en fonction de la température et de la pression, à l'aide du modèle H.K.F. (équation I-2-18). Le **Tableau I-37** donne les valeurs des paramètres de corrélation, ainsi que leurs incertitudes. Seul le paramètre a_4 est très mal défini. Les paramètres a_3 , a_4 et ω sont très différents de ceux précédemment dérivés de la corrélation des volumes standard (**Tableau I-23**).

Tableau I-37 : Paramètres de corrélation du modèle H.K.F. pour les quatre triflates de lanthanides.

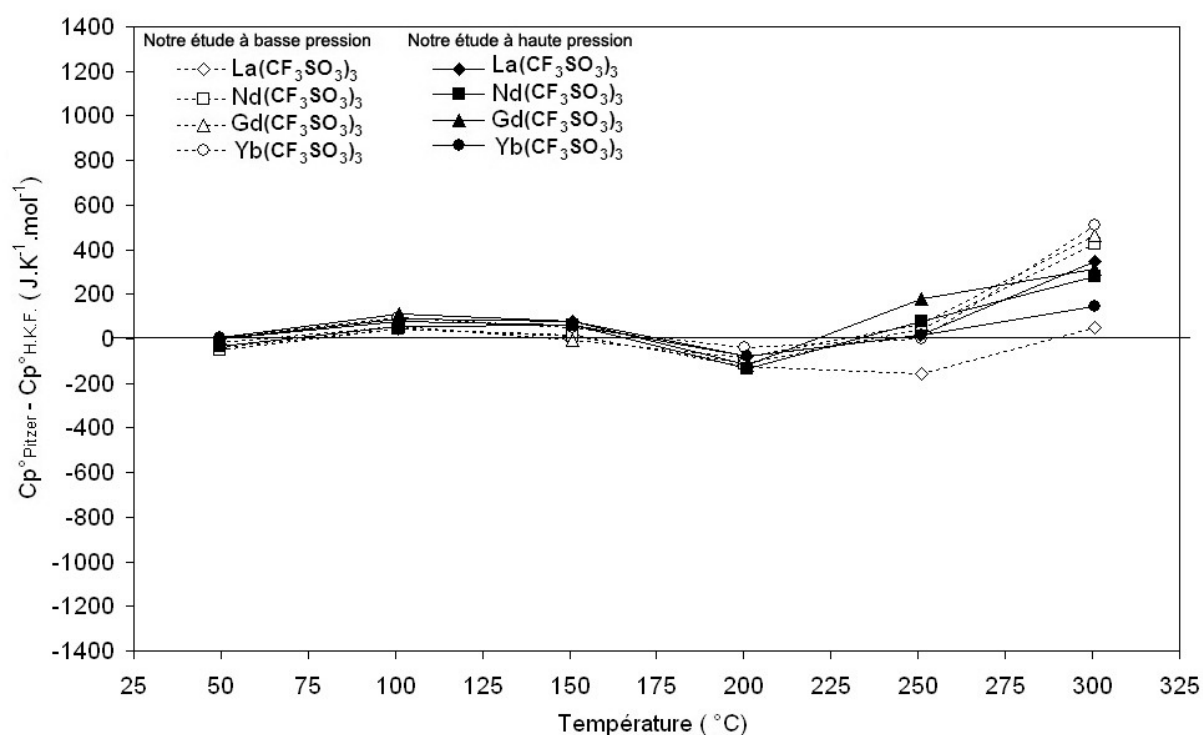
| | c_1 (J.mol ⁻¹) | c_2 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) | a_3 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ .MPa ⁻¹) | a_4 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) | ω (J.mol ⁻¹) |
|-------------------------|------------------------------|---|--|---|---------------------------------|
| Paramètre | 633,3330 | 1 291 310 | 0,0015458 | 223,496 | 1 261 870 |
| Erreur paramètre | 87,8952 | 875 657 | 6,10978E-08 | 3 237,650 | 131 240 |

Le **Tableau I-38** indique les différentes déviations des données pour les quatre triflates de lanthanides. Les déviations moyennes pondérées et les déviations maximales pour les triflates de lanthanides sont plus importantes que celles du **Tableau I-36**.

Tableau I-38 : Déviation des données calorimétriques (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), pour les quatre triflates de lanthanides, corrélées à l'aide du modèle H.K.F.

| Basse pression/Haute pression | La(CF ₃ SO ₃) ₃ | Nd(CF ₃ SO ₃) ₃ | Gd(CF ₃ SO ₃) ₃ | Yb(CF ₃ SO ₃) ₃ | Ensemble |
|-------------------------------|---|---|---|---|----------|
| Nombre points | 12 | 12 | 12 | 12 | 48 |
| Déviation standard pondérée | / | / | / | / | 3.58 |
| Déviation moyenne pondérée | 2.91 | 4.49 | 2.74 | 2.78 | 3.31 |
| Déviation maximale | -77.5 | -132.2 | -118.5 | 94.4 | -132.2 |

Les différences entre les capacités calorifiques standard obtenues à l'aide du modèle de Pitzer et celles dérivées du modèle H.K.F. sont représentées sur la **Figure I-98**. Les différences observées sont moindres en comparaison de la **Figure I-97**, surtout à basse pression.

**Figure I-98** : Différences calorimétriques observées pour chaque triflate de lanthanides entre les capacités calorifiques standard obtenus à l'aide du modèle de Pitzer et celles obtenues à l'aide du modèle H.K.F., en fonction de la température et de la pression. La corrélation H.K.F. est réalisée ici pour les quatre triflates de lanthanides.

La **Figure I-99** montre l'évolution des capacités calorifiques standard pour l'ensemble des triflates de lanthanides, en fonction de la température obtenue à l'aide du modèle H.K.F. Comme nous l'avons observé pour les électrolytes symétriques, l'évolution de $C_{p,s}^0$ en fonction de la température est caractéristique des électrolytes : diminution vers moins l'infini à l'approche du point critique et diminution plus marquée à basse pression.

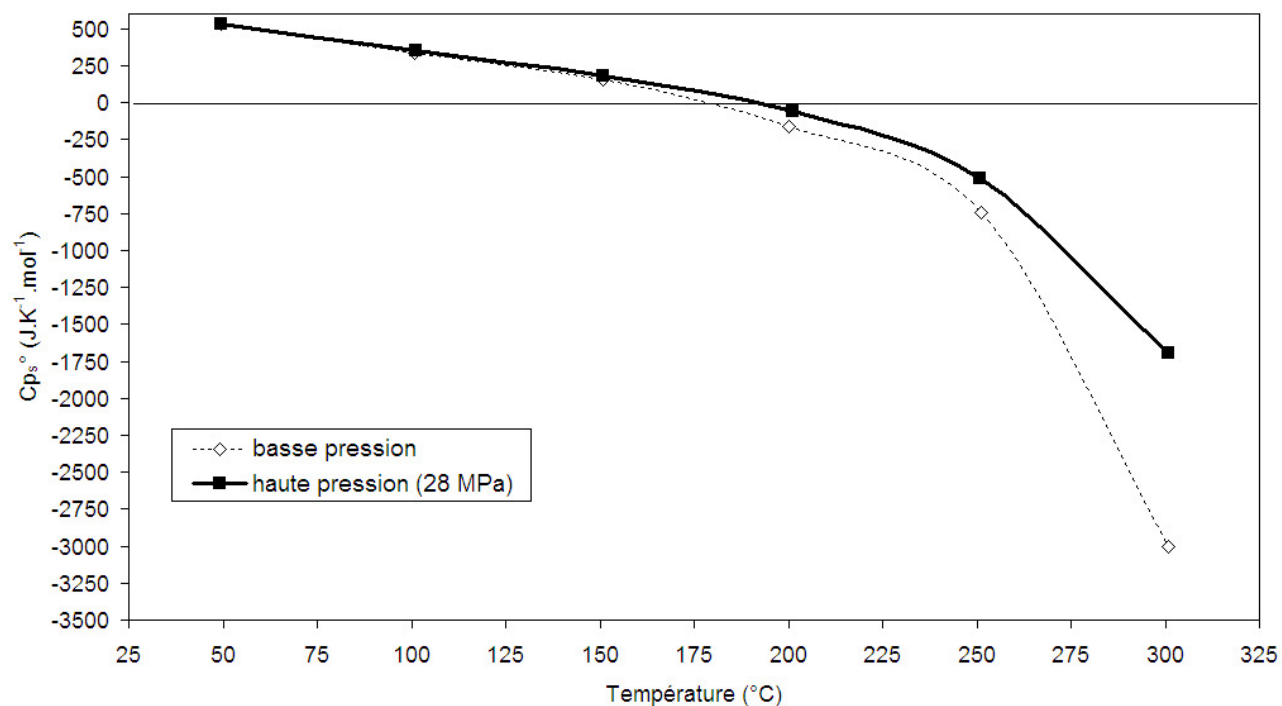


Figure I-99 : Évolution des capacités calorifiques standard des triflates de lanthanides en fonction de la température et de la pression. : corrélation avec le modèle H.K.F.

CONCLUSIONS DE LA PARTIE I

Acide triflique et triflate de sodium

D'une part, nous avons réalisé des mesures volumiques de solutions diluées d'acide triflique (jusqu'à 0.4 mol.kg⁻¹) et de triflate de sodium (jusqu'à 0.3 mol.kg⁻¹), de 25 à 300°C, à une pression proche de la pression de saturation de l'eau et à une haute pression (28-30 MPa), à l'aide du densimètre à tube vibrant et à écoulement (Hynek *et al.*, 1997). Nos volumes standard sont en bon accord avec ceux de la littérature (Xiao et Tremaine, 1997b ; Xiao *et al.*, 2001) : jusqu'à 55°C et pression de saturation pour l'acide triflique et dans le cas du triflate de sodium, jusqu'à 300°C à basse pression, et dans une moindre mesure à haute pression. D'autre part, nous avons réalisé des mesures calorimétriques de solutions diluées d'acide triflique (jusqu'à 0.4 mol.kg⁻¹) et de triflate de sodium (jusqu'à 0.3 mol.kg⁻¹), de 50 à 300°C, à une pression proche de la pression de saturation de l'eau et à 28 MPa. Contrairement aux volumes standard, nos capacités calorifiques standard diffèrent légèrement des données de la littérature (Xiao et Tremaine, 1997b ; Xiao *et al.*, 2001). A 50-55°C et basse pression, les valeurs des nos capacités calorifiques standard sont systématiquement plus grandes que celles publiées dans la littérature.

L'acide triflique et le triflate de sodium se comportent comme des électrolytes forts : les volumes et les capacités calorifiques standard augmentent légèrement avec la température d'abord, puis diminuent en relation directe avec l'augmentation de la compressibilité de l'eau κ_w . La diminution est donc logiquement beaucoup plus marquée à basse pression.

A partir des mesures volumiques et calorimétriques de l'acide triflique et du triflate de sodium, nous en avons déduit les propriétés volumiques et calorimétriques de l'anion triflate, et ce de deux manières différentes: (i) selon la définition des propriétés conventionnelles, les valeurs des propriétés standard de $HCF_3SO_3(aq)$ sont considérées égales à celles des propriétés standard de l'anion triflate $CF_3SO_3^-(aq)$; (ii) les propriétés standard de $CF_3SO_3^-(aq)$ sont calculées à partir des valeurs des propriétés standard pour $NaCF_3SO_3(aq)$ et pour $Na^+(aq)$. Trois jeux de données ont été dérivés pour les propriétés standard de Na^+ : $X_s^0(Na_{HKF}^+)$ obtenues à partir du modèle H.K.F., $X_s^0(Na_{SOCW}^+)$ dérivées à partir du modèle S.O.C.W. et $X_s^0(Na_{exp}^+)$ obtenues à partir des données expérimentales disponibles dans la littérature sur les volumes et les capacités calorifique standard de HCl (Tremaine *et al.*, 1986 ; Sharygin et Wood, 1997) et de $NaCl$ (Archer, 1992). A haute température, les propriétés standard de l'anion triflate dérivées des propriétés standard du triflate de sodium et du cation sodium sont généralement plus grandes que celles issues de l'acide triflique. Deux explications peuvent être émises : (1) formation de paires d'ions dans les solutions de triflate de sodium avec l'augmentation de température ; (2) valeurs de $X_s^0(Na^+)$ trop négatives. Cette deuxième explication semble être la plus

probable. Les propriétés standard du cation sodium sont déduites des propriétés standard de $NaCl$ et de HCl ; si les propriétés standard de $NaCl$ sont bien définies par de nombreuses études expérimentales, ce n'est pas le cas de HCl où les données font défaut.

Enfin, à l'aide du modèle H.K.F., nous avons corrélé l'ensemble des volumes standard, puis l'ensemble des capacités calorifiques standard pour l'acide triflique et le triflate de sodium, en fonction de la température et de la pression. Nous avons dérivé les paramètres H.K.F. : (i) a_1, a_2, a_3, a_4 et ω lors de la corrélation des volumes ; (ii) c_1, c_2, a_3, a_4 et ω lors de la corrélation des capacités calorifiques. Les paramètres a_3, a_4 et ω déterminés lors de la corrélation des volumes diffèrent de ceux dérivés de la corrélation des capacités calorifiques, mais ceci est inhérent au modèle H.K.F. qui est utilisé, ici, séparément pour la corrélation de deux propriétés différentes.

Triflates de lanthanides

D'une part, nous avons déterminé les volumes standard de solutions diluées (jusqu'à 0.3 mol.kg^{-1}) de quatre triflates de lanthanides, $(La, Nd, Gd, Yb)(CF_3SO_3)_3$, de 25 à 300°C , à une pression proche de la pression de saturation de l'eau et à haute pression (28-30 MPa). Les solutions diluées contiennent un excès d'acide triflique afin d'empêcher l'hydrolyse. Le calcul des propriétés molaires apparentes nécessaires pour obtenir les données thermodynamiques standard par extrapolation se fait donc en utilisant la règle de Young et Smith (1954). Dans la littérature (Xiao *et al.*, 1996, 1999), seules des mesures volumiques pour les solutions de $La(CF_3SO_3)_3$ et de $Gd(CF_3SO_3)_3$ ont été réalisées, jusqu'à 45°C , à 0.1 et 30 MPa, et jusqu'à 200°C , à 7 et 26 MPa uniquement pour $Gd(CF_3SO_3)_3$. Nos volumes standard sont par rapport à ceux de la littérature légèrement inférieurs à basse température (jusqu'à 50°C), puis sont similaires à haute température (jusqu'à 200°C) notamment avec les volumes de $Gd(CF_3SO_3)_3$ de Xiao *et al.* (1999). En utilisant les volumes standard de l'anion triflate précédemment déterminés, nous avons dérivé les volumes standard des cations Nd^{3+} , Gd^{3+} et Yb^{3+} , à 25°C et 0.1 MPa. Seuls les volumes de Yb^{3+} sont très inférieurs à ceux de la littérature dérivés à partir de sels de perchlorates, de chlorures et de nitrates. D'autre part, nous avons déterminé les premières capacités calorifiques standard de solutions diluées (jusqu'à 0.3 mol.kg^{-1}) de quatre triflates de lanthanides, $(La, Nd, Gd, Yb)(CF_3SO_3)_3$, de 50 à 300°C , à une pression proche de la pression de saturation de l'eau et à 28 MPa. Les triflates de lanthanides se comportent, de nouveau, comme des électrolytes forts: les volumes et les capacités calorifiques standard augmentent légèrement, puis diminuent en relation directe avec l'augmentation de la compressibilité de l'eau κ_w .

Cependant, l'incertitude expérimentale sur nos mesures ne nous a pas permis de véritablement distinguer chacun des lanthanides et ainsi de voir un effet du rayon ionique. A l'aide du modèle H.K.F., nous avons réalisé une corrélation pour l'ensemble des volumes d'une part, et des capacités calorifiques standard de $(La, Nd, Gd, Yb)(CF_3SO_3)_3$ d'autre part, en fonction de la température et de la pression. Cette procédure ne nous a pas permis de déterminer les paramètres H.K.F. pour les quatre triflates de lanthanides.

PARTIE II :

ÉTUDE DE LA SOLUBILITÉ DU PÔLE PUR

***NdPO₄(s)* DE LA MONAZITE À**

TEMPÉRATURES ET PRESSIONS ÉLEVÉES

INTRODUCTION DE LA PARTIE II

La monazite est l'un des principaux minéraux porteurs des Terres Rares légères (L.R.E.E.) et du thorium dans la croûte continentale (Gravilova et Turanskaya, 1958 ; Spear et Pyle, 2002). Ce minéral orthophosphaté, à structure monoclinique et de formule générale $(Ce,La,Nd,Th)PO_4$ (**Figure II-1**), apparaît surtout comme minéral accessoire dans les granites, gneiss et pegmatites.

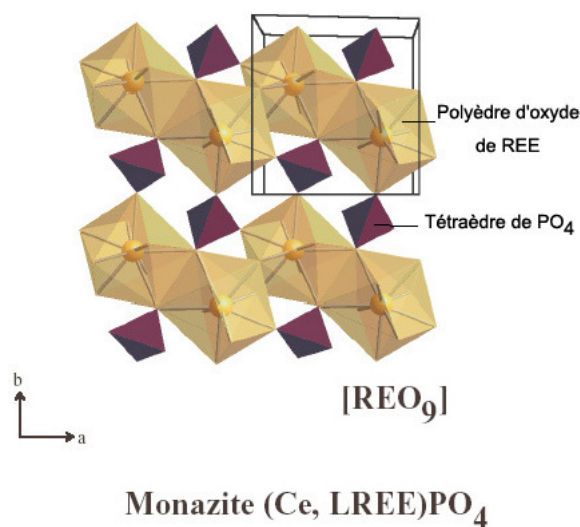


Figure II-1: Structure de la monazite avec des tétraèdres isolés de PO_4 séparés par des polyèdres d'oxydes de Terres Rares nona-coordonnés.

Sa résistance relative à l'altération chimique et physique lui permet de se concentrer dans des dépôts alluviaux et dans les sables de plage (Read *et al.*, 1987 ; Morton, 1992 ; Morton et Berge, 1995). Principal minéral porteur des Terres Rares dans un grand nombre de roches, la monazite joue un rôle clé sur le contrôle d'une possible mobilité des R.E.E. Les études expérimentales montrent que la monazite est durable chimiquement dans la plupart des conditions crustales (Seydoux-Guillaume *et al.*, 2002). Des expériences réalisées dans l'eau pure, entre 800 et 1200°C, à 7000 bars, pendant 5 à 60 jours, ont prouvé que même à 1200°C, toute dissolution et recristallisation de nouvelle monazite est confinée à la surface externe du grain. Ce caractère durable, sa richesse en thorium (jusqu'à 12 % de ThO_2) ainsi que la présence significative d'uranium et la présence possible de plomb radiogénique (Parrish, 1990), sont les raisons pour lesquelles ce minéral est largement utilisé dans les études géochronologiques *U-Th-Pb* afin de dater des événements magmatiques, métamorphiques et de déformation (Montel *et al.*, 1996 ; Braun *et al.*, 1998 ; Harrison *et al.*, 2002 ; Poitrasson *et al.*, 2002 ; Williams *et al.*, 2006). Ces preuves géologiques semblent montrer que la monazite peut retenir des éléments hautement radioactifs sur de longues périodes de temps, sans devenir métamicté.

Des céramiques à structure de monazite ont donc été envisagées comme des matrices potentielles pour le stockage des actinides issus des processus de désintégration nucléaire industrielle ou militaire (Boatner et Sales, 1988 ; Ewing, 2001 ; Read et Williams, 2001).

Cependant, la monazite peut aussi apparaître dans des roches métasomatiques (Deer *et al.*, 1997) et la présence de monazite hydrothermale a été observée dans une grande variété d'environnements géologiques. La monazite a été trouvée comme minéral-fils dans des inclusions fluides, dans des élogites (Phillipot et Selverstone, 1991) ou dans des veines de granite altéré (Cesbron, 1989 ; Poitrasson *et al.*, 1996, 2000). De même, la monazite de certaines roches métamorphiques montrent des recristallisations ou des sur-croissances induites par des fluides (Seydoux-Guillaume *et al.*, 2003).

Il semble donc que la monazite soit hautement insoluble dans la plupart des cas, mais l'existence de monazite hydrothermale démontre que, sous certaines conditions, la solubilité de la monazite peut être élevée. Quels sont les paramètres qui contrôlent la solubilité de la monazite ? Outre la température et la pression, les principaux paramètres à envisager sont le pH et la présence de divers ligands. Ainsi, le chlore est le ligand prédominant dans la plupart des fluides hydrothermaux et est susceptible de former des complexes aqueux stables avec les métaux (Barnes, 1979). Il est donc raisonnable de penser que les complexes chlorurés puissent jouer un rôle dans le transport hydrothermal des Terres Rares (Haas *et al.*, 1995 ; Gammons *et al.*, 1996). En revanche, d'autres auteurs (Wood, 1990b ; Lewis *et al.*, 1997 ; Ragnarsdottir *et al.*, 1998 ; Serrano *et al.*, 2000) évoquent le rôle prépondérant de complexes fluorés, phosphatés, carbonatés ou sulfatés. Il est cependant évident que les systèmes géologiques sont très complexes. En effet, la monazite étant un minéral accessoire, sa solubilité dans un environnement géologique va être contrôlée de façon plus ou moins directe par un grand nombre de paramètres du fluide (force ionique, teneur en Cl^- ...) et de l'assemblage minéral *via* des réactions d'équilibre avec le fluide. Par exemple, dans une matrice granitique à haute température, le rapport des activités du calcium et du sodium en solution ($a_{Ca^{2+}} / a_{Na^+}$) est le plus souvent fixé par la composition du plagioclase $[(Na,Ca)Si_2Al(Si,Al)O_8]$. La monazite est un minéral phosphaté, et le phosphate est généralement un élément en trace dans la roche. La teneur de ce dernier en solution (qui risque d'être l'un des paramètres les plus critique vis-à-vis de la solubilité de la monazite) sera contrôlé par la solubilité d'un autre minéral, plus soluble que la monazite, par exemple l'apatite $[Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)]$. De même, la solubilité de l'apatite à haute température dépendra en grande partie de la teneur en calcium de la solution (*via* un équilibre à travers l'activité du pôle pur anorthite dans la solution solide des plagioclases).

Comme on le voit, les paramètres pouvant influencer la solubilité de la monazite sont complexes et nombreux. Il n'existe à l'heure actuelle que très peu de données expérimentales sur la solubilité de la monazite aux températures et pressions élevées. La seule donnée expérimentale actuellement disponible à haute température - haute pression est celle d'Ayers et Watson (1991) sur la solubilité de la monazite naturelle à 1000-1100°C et 10 et 28 kbars dans des solutions de $H_2O \pm NaCl$,

mesurée à l'aide d'un piston-cylindre. Si ces dernières années la mobilité des lanthanides (Ln) a été discutée dans de nombreux articles, la plupart de ces travaux sont des modélisations qui s'appuient sur des études expérimentales réalisées à basse température et basse pression. En effet, la majeure partie des données expérimentales sur la solubilité des phosphates de Terres Rares a été mesurée, et est bien établie, dans les conditions standard ou voisines de 25°C et 1 bar (voir références dans Cetiner *et al.*, 2005). A basse température (< 70°C) et 1 bar, Firsching et Brune (1991) ont déterminé expérimentalement les produits de solubilité des phosphates de Terres Rares pour pH = 1. Ces derniers sont très insolubles dans l'eau. A 25°C, le phosphate d'yttrium est le plus soluble et les moins solubles sont les phosphates de lanthane et d'ytterbium. A 70°C, les phosphates de Terres Rares sont plus insolubles, attestant le caractère rétrograde de la solubilité de la monazite dans des solutions acides. Récemment, Poitrasson *et al.* (2004) et Cetiner *et al.* (2005) ont mesuré la solubilité de la monazite jusqu'à 300°C et 150°C respectivement, mais seulement dans des solutions très acides, loin de la gamme de pH de la plupart des conditions naturelles. Par conséquent, des données expérimentales manquent toujours aux températures et pressions élevées dans des solutions « géologiquement » réalistes (*i.e.* pour des pH voisins de la neutralité).

Afin de déterminer le comportement de la monazite par rapport aux fluides hydrothermaux, nos expériences ont été conduites à 650°C et 2000 bars et à 300°C et 2000 bars. Pour mener à bien cette étude, nous nous sommes placés dans le système le plus simple possible. La solubilité du pôle pur de la monazite $NdPO_4(s)$ va être étudiée dans l'eau pure à des pH voisins de la neutralité, puis dans des solutions à $H_2O-NaCl$ en faisant varier le pH pour déterminer la spéciation du néodyme en solution. Cette étude complète les données expérimentales précédemment obtenues par Gibert et Montel (1996) et Devidal *et al.* (1998).

CHAPITRE II.1 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

II.1.1. Matériel de départ

II.1.1.1. Synthèse des cristaux de monazite par la méthode de flux

Les expériences sont menées sur des cristaux du pôle pur de la monazite $NdPO_4$, synthétisés par la méthode de flux, technique développée originellement par Anthony (1957) et reprise par Montel *et al.* (1989). Cette méthode de synthèse est une technique employée afin d'obtenir des monocristaux de grande taille. Le *flux* est un composé chimique qui permet de diminuer le point de fusion d'un corps sans entrer dans sa composition et qui, de plus, facilite sa cristallisation.

Fabrication de la composition synthétique de la monazite ou *gel*

Le *gel* est le matériel de départ pour les synthèses. Il est obtenu par dissolution du nitrate de néodyme dans l'eau, suivie par l'addition d'une solution de phosphate d'ammonium $(NH_4)_2HPO_4$ en proportion stœchiométrique pour un rapport de $Nd / P = 1$. Le mélange est chauffé à 70 - 90°C pour précipiter un gel rose. Le précipité est nettoyé à l'eau puis évaporé dans un bêcher en téflon. Le résidu ainsi obtenu est broyé, puis mis au four à 800°C pendant quelques heures afin d'éliminer les impuretés résiduelles, notamment NH_4 et les nitrates. A ce stade, le produit final est une poudre sèche et rose de $NdPO_4$.

Fabrication de la monazite

Pour la synthèse de monazite, 10 g de cette poudre sont mélangés à 5 g de Li_2WO_4 et à 4.2 g de WO_3 (le *flux*), dans un creuset en platine. Après homogénéisation, on procède à un traitement thermique : le mélange est mis au four pendant 3-4 jours à 350-900°C, puis chauffé progressivement jusqu'à 1100°C. La température est ensuite abaissée à 600°C par palier de 5 à 10°C par heure. Une fois les capsules sorties du four, les cristaux de monazite sont récupérés par dissolution du flux dans de l'eau bouillante légèrement acidulée. Les cristaux sont ensuite filtrés pour les séparer du flux restant. Environ 5 g de cristaux roses de monazite $NdPO_4$ ont été récupérés (**Figure II-2**).

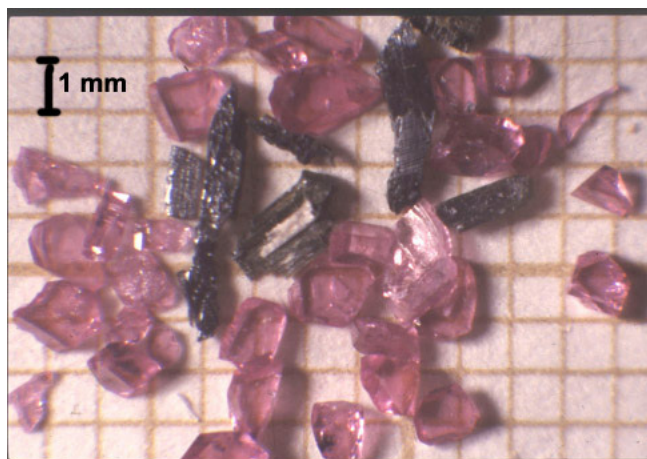


Figure II-2: Cristaux millimétriques de $NdPO_4$ (en rose) et de WO_3 (en noir).

Caractérisation des cristaux de monazite

Les observations réalisées par la microscopie électronique à balayage couplée avec l'analyse *E.D.X.*¹ ont confirmé que la poudre est composée de cristaux parfaitement cristallisés. Les diagrammes de diffraction des rayons X, eux, ont confirmé que ces cristaux sont bien le pôle pur de la monazite $NdPO_4$. Nos cristaux ont été synthétisés par J.M. Montel et sont, dans le principe, identiques à ceux employés par Poitrasson *et al.* (2004). Néanmoins, nos cristaux diffèrent de ces derniers de part leur taille (millimétrique pour notre étude et sous forme de poudre dans le travail de Poitrasson *et al.*, 2004) et de part la nature du flux utilisé (flux de molybdène dans Poitrasson *et al.*, 2004). La principale restriction de cette synthèse est que les cristaux peuvent contenir des inclusions solides de flux. Pour cette raison, tous les cristaux millimétriques de monazite utilisés dans cette étude ont été soigneusement examinés à la loupe binoculaire. Les cristaux choisis sont supposés exempts d'inclusions de flux.

II.1.1.2. Préparation des solutions

L'unité de concentration choisie est la molalité qui exprime le nombre de moles de soluté par kilogramme de solvant (l'eau dans notre cas). Toutes les solutions sont préparées par pesée (balance *Mettler Toledo AG 245*, ± 0.05 mg), en employant de l'eau tridistillée. Les réactifs utilisés sont de la poudre de chlorure de sodium $NaCl$ (*Suprapur Merck*), une solution d'hydroxyde de sodium $NaOH$ (1 mol.L⁻¹ pour analyses, *Carlo Erba Reagenti*), une solution d'acide chlorhydrique HCl (37 %, *Aldrich Chemical Company Inc.*) et une solution d'acide orthophosphorique H_3PO_4 (75 %, *Rectapur Prolabo*).

¹ *Energy Dispersive X-ray.*

II.1.2. Instrumentation haute température / haute pression

Les expériences se déroulent dans des capsules en or de 3 centimètres (cm) de long, 0.4 cm de diamètre extérieur, 0.36 cm de diamètre intérieur et 0.2 cm d'épaisseur. Ces capsules, à usage unique, sont préalablement lavées afin d'éviter toute contamination ultérieure de la solution-échantillon. La procédure de lavage est la suivante : les capsules sont plongées dans un mélange d'eau tridistillée et d' HNO_3 pur porté à ébullition pendant 10 minutes, et ensuite uniquement dans de l'eau tridistillée bouillante pendant 20 minutes. Les capsules sont rincées, séchées puis subissent un recuit sous flamme. Une des extrémités de la capsule est ensuite soudée à l'arc électrique. Enfin, cette dernière est à nouveau nettoyée en suivant la procédure précédemment décrite.

Un monocristal de monazite est placé au fond de la capsule en or avec la solution étudiée. Le taux de remplissage de la capsule, variable suivant la température et la pression de l'expérience, est calculé à l'aide du logiciel FLINCOR (Brown, 1989). Pendant la soudure de la seconde extrémité de la capsule, le système est refroidi par de l'azote liquide. Les capsules ainsi chargées sont pesées, puis comprimées à température ambiante, sous 1500 bars, et de nouveau pesées afin de détecter une quelconque fuite. Le laboratoire de Pétrologie Expérimentale de Clermont-Ferrand dispose de quatre autoclaves à chauffage externe dont un à trempe rapide, et d'un autoclave à chauffage interne. Les expériences à 2000 bars ont été réalisées dans les autoclaves à chauffage externe (Tuttle, 1949), et une expérience à 5000 bars a été réalisée dans l'autoclave à chauffage interne.

II.1.2.1. Autoclaves à chauffage externe (A.C.E.)

Les A.C.E. ou bombes de *Tuttle* (**Figure II-3**) servent à réaliser des expériences dans des conditions de pression et de température équivalentes à celles régnant dans la croûte terrestre supérieure. Ces appareils, relativement peu coûteux et simples à utiliser, ont permis la réalisation de synthèses hydrothermales et l'étude d'équilibre de phases dans les roches métamorphiques et ignées. Ils permettent de travailler à des températures comprises entre 25°C et 800°C et jusqu'à des pressions de l'ordre de 2000-3000 bars. Une bombe de *Tuttle* est constituée d'un cylindre en alliage réfractaire : *Nimonic 105*, alliage de chrome, cobalt et nickel, renforcé par l'addition de molybdène, d'aluminium et de titane, résistant le mieux aux fortes pressions pour des températures allant jusqu'à 950°C. Le cylindre est percé en son centre d'un trou de 6 mm de diamètre sur 280 mm de profondeur, à quelques centimètres de son extrémité, qui constitue la chambre de pression, où sera placée ultérieurement la capsule en or, de volume de quelques dizaines à centaines de mm^3 , contenant l'échantillon. La bombe est montée en position verticale afin de stabiliser les gradients de température longitudinaux et d'empêcher toute convection dans le milieu de pression et dans la capsule, quelque soit le gradient au point chaud (Boettcher et Kerrick, 1971).

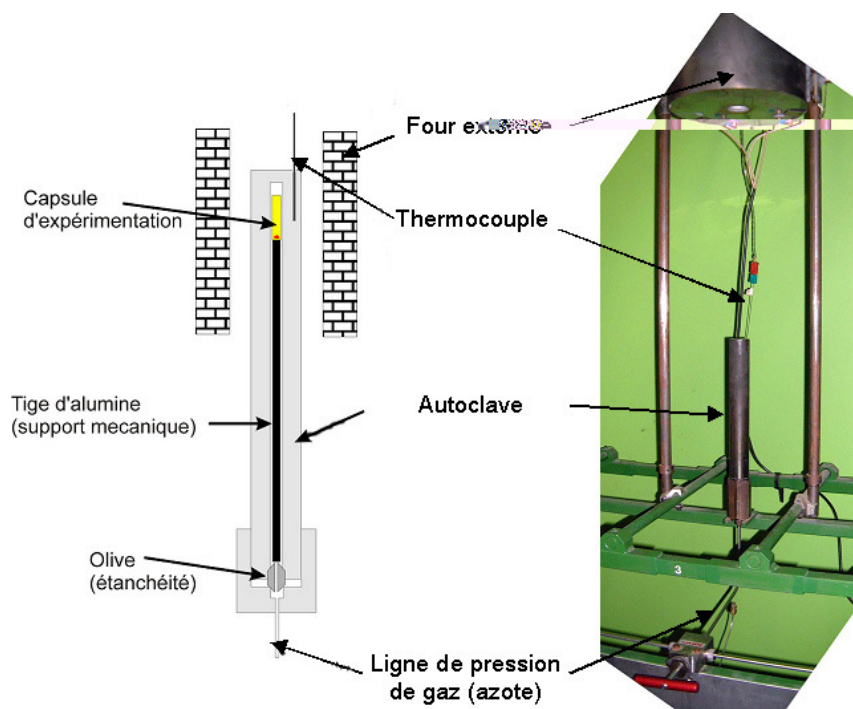


Figure II-3 : Schéma et photographie d'un autoclave à chauffage externe du L.M.V.

L'extrémité dite *froide* de l'autoclave est reliée à une ligne de pression gazeuse (azote) et l'extrémité dite *chaude* est placée en haut dans un four cylindrique. Le joint de pression entre la bombe et la ligne de pression se fait par une olive bicônique percée d'un trou permettant le passage du gaz et plaquée contre la bombe par le vissage d'un écrou de fermeture. On peut alors se poser la question des gradients de température. En effet, lorsque la température augmente, la position du point chaud migre vers l'extrémité *froide* (Kerrick, 1987). Afin de minimiser cet effet, on préconise l'utilisation (i) de l'argon comme milieu de pression (Boettcher et Kerrick, 1971) ; (ii) d'une bombe d'une grande longueur (Charles et Vidale, 1982) et (iii) la présence d'une canne de remplissage occupant la chambre de pression (Boettcher et Kerrick, 1971).

La température est contrôlée à l'aide de thermocouples externes Pt/Pt90Rh10, placés dans une perforation de l'extrémité *chaude* jusqu'à la hauteur de la capsule. Cette dernière est maintenue dans la chambre de pression au niveau du point chaud par une tige en alumine. Les thermocouples sont étalonnés à l'aide de sels dont la température de fusion à pression ambiante est parfaitement connue. La température est maintenue à $\pm 2^\circ\text{C}$ de la valeur désirée pendant l'expérience. Les vitesses de trempe ont été mesurées à l'aide d'un thermocouple mis à l'emplacement de la capsule (Mourtada-Bonnefoi, 1998). Lorsque le four est soulevé et que le refroidissement se fait à l'air libre, les vitesses sont de l'ordre de 1.7°C.s^{-1} . Les méthodes employées dans cette étude pour mesurer la solubilité de la monazite (perte de masse et dilution isotopique) étant supposées indépendantes de la trempe (*cf.* paragraphe II-1-3. *Techniques de mesures de solubilité*), la plupart de nos expériences sont refroidies à l'air libre. A titre de test, certaines expériences basées sur la méthode de la dilution isotopique sont réalisées dans un autoclave à trempe rapide, décrit dans la thèse de Mourtada-Bonnefoi (1998) et dans

l'article de Mourtada-Bonnefoi et Laporte (2004). Dans ce type d'appareil, la capsule peut être instantanément transférée dans une zone froide permettant d'atteindre des vitesses de refroidissement de l'ordre de $200^{\circ}\text{C.s}^{-1}$.

Les pressions sont mesurées par un capteur précis et sont maintenues à ± 10 bars au cours des expériences. La différence de pression entre celle mesurée par le capteur et celle mesurée par une jauge de pression *Heise* (1-7000 bars) est inférieure à 30 bars pour les expériences réalisées à 2000 bars.

II.1.2.2. Autoclave à chauffage interne (A.C.I.)

L'expérience à 5000 bars a été réalisée dans un autoclave à chauffage interne ou autoclave de type Basset-Bretagne-Loire (B.B.L.) qui permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 15 kbars et des températures de l'ordre 1500 à 1600°C (**Figure II-4**). Contrairement aux A.C.E., le dispositif est en position horizontale.

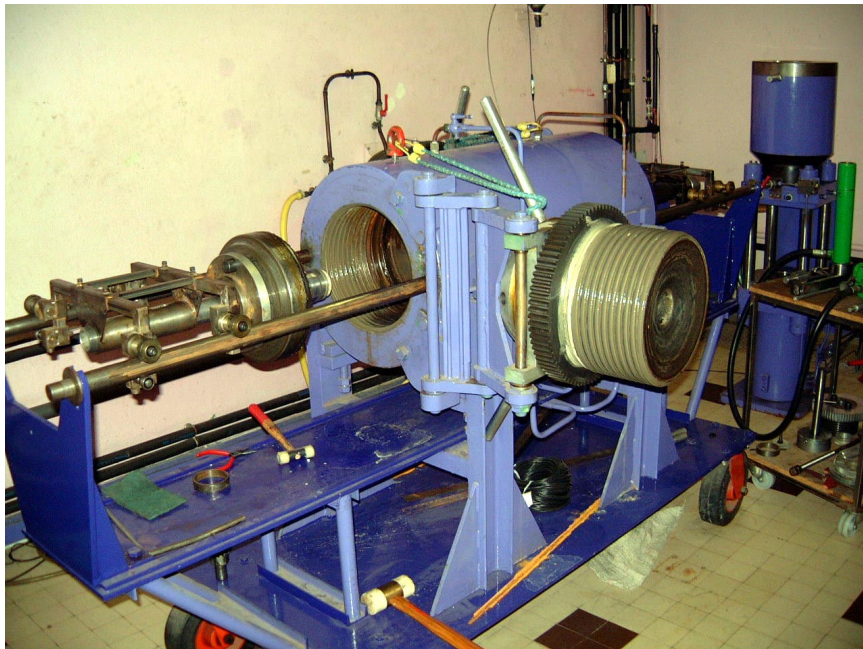


Figure II-4 : Photographie de l'autoclave à chauffage interne du L.M.V.

La zone dite *isotherme* est un four en platine de quelques cm^3 , où la température est réglée par un thermocouple. On travaille donc à une température donnée, avec des échantillons de taille relativement importante et plusieurs capsules peuvent être chargées. Le contrôle du gradient de température axial se fait par la mesure de la température à l'aide de trois thermocouples en PtRh6-PtRh30. La pression est exercée par un gaz (azote) qui permet une pression isotrope et homogène sur les capsules. La mise sous pression est réalisée à l'aide d'un compresseur, puis d'un pot multiplicateur et est mesurée par une cellule de manganine calibrée au "Bureau International des Poids et Mesures", à Paris.

II.1.2.3. Atteinte de l'équilibre chimique

Nos conditions expérimentales sont généralement atteintes en moins d'une heure. Les expériences précédentes réalisées par Devidal *et al.* (1998) ont montré que l'équilibre à haute température est atteint en moins d'une semaine. Dans notre étude, aucune différence significative de solubilité, même pour les expériences à 300°C, n'est observée entre les expériences de longue durée (jusqu'à 15 jours) et celles de courte durée (3 à 4 jours). Ceci est en bon accord avec le travail de Cetiner *et al.* (2005) qui ont noté une durée de 15 jours pour atteindre l'équilibre dans leurs expériences à 23°C et seulement 2 ou 3 jours à 50°C. En revanche, Poitrasson *et al.* (2004) ont relevé des durées beaucoup plus longues pour atteindre l'équilibre apparent de solubilité (jusqu'à 3 mois à 300°C). Cependant, ces auteurs observent dans leurs expériences une solubilité apparente incongruente de la monazite. Une des raisons invoquées pourrait être la présence et la dissolution sélective de petites impuretés en phosphate plus solubles que le phosphate de Terres Rares dans leur produit de départ. Nous reviendrons sur ce point lors de la discussion de nos résultats expérimentaux.

II.1.3. Techniques de mesures de solubilité

Le problème essentiel des études de solubilité aux températures et pressions élevées est la représentativité des mesures, ces dernières étant le plus souvent réalisées après la trempe du fluide. En effet, pour que les résultats reflètent bien ce qui se passe à haute température-haute pression, il faut s'assurer qu'il n'y a pas d'interaction entre le fluide et le solide au cours du refroidissement, susceptible de modifier l'équilibre chimique. Plusieurs méthodes peuvent être employées.

Idéalement, la meilleure approche consiste à éliminer l'échantillonnage de la solution en réalisant la mesure *in situ* de la solubilité. On peut citer le travail de Schmidt et Rickers (2003) sur la solubilité du chlorure d'argent dans l'eau. La concentration des éléments dissous est déterminée *in situ* à haute température-haute pression à travers une fenêtre d'une cellule diamant hydrothermal couplée à une méthode *synchrotron radiation X-ray fluorescence*. En utilisant cette technique *in-situ*, il est même possible d'étudier des cinétiques de dissolution et des systèmes ayant une solubilité incongruente. La méthode est cependant lourde à mettre en œuvre et les seuils de détection encore élevés ne permettent pas d'envisager cette option pour notre étude. Une méthode plus classique de la géochimie expérimentale consiste à utiliser des autoclaves à prélèvements. Le fluide est séparé du solide à la température et pression de l'expérience. Cependant, l'apparente simplicité de cette méthode réclame dans l'absolu de travailler avec un réacteur à volume variable (cellule en titane ou réacteur en or) confiné dans un autoclave (Seyfried *et al.*, 1987), ce qui implique de travailler sur de larges volumes. En outre, la solution doit être filtrée lors du prélèvement et l'élément à doser ne doit pas précipiter dans le tube de prélèvement.

Pour notre étude, deux autres méthodes de mesures de solubilité ont été utilisées : une méthode classique par perte de masse et une nouvelle méthode de mesure basée sur la dilution isotopique

couplée à la spectrométrie de masse à thermo-ionisation. Dans la première méthode, la solubilité est déduite du seul examen du solide (sans analyse du fluide), alors que dans la deuxième, la solubilité s'obtient par dosage isotopique de la solution qui a réagi aux températures et pressions élevées avec la monazite solide.

II.1.3.1. Méthode par perte de masse

La méthode par perte de masse d'un monocristal est une méthode classique dans son principe. Ayers et Watson (1989) ont appliqué cette méthode sur un monocristal de monazite naturelle à très hautes températures et pressions. Dans cette étude, le monocristal de monazite a été introduit dans une capsule hydrothermale pour piston-cylindre (**Figure II-5**).

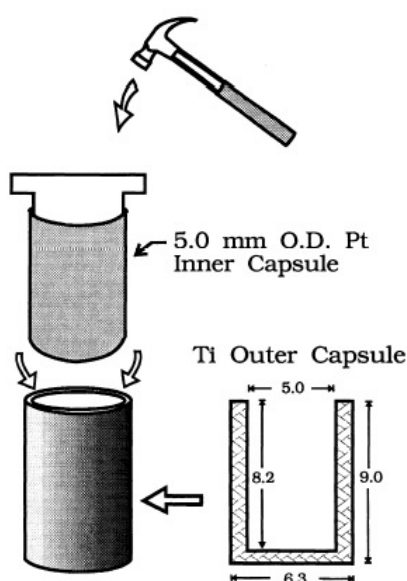


Figure II-5 : Nouvelle capsule développée pour des mesures de solubilité minérale en utilisant l'appareillage piston-cylindre (*Figure 1* tirée de l'article de Ayers *et al.*, 1992).

A la fin de l'expérience, le système est trempé, puis la capsule est ouverte et le cristal récupéré et pesé. Connaissant la quantité de fluide initiale, on déduit facilement de la mesure de la perte de masse la solubilité de la monazite. Cependant, cette méthode n'empêche pas les interactions possibles entre le fluide et le solide pendant et après la trempe. En effet, deux phénomènes peuvent *a priori* survenir pendant et après le refroidissement du système expérimental. En premier lieu, si la solubilité de la monazite est élevée à haute température, le fluide va devenir fortement sursaturé en refroidissant et la reprécipitation de la monazite pourra se produire soit sous forme de petits cristaux, soit sous forme de sur-croissances sur le monocristal. Il est évident que dans le deuxième cas, la solubilité mesurée par perte de masse du monocristal sera sous-estimée. D'autre part, il est possible que la solubilité de la monazite soit rétrograde à basse température (Wood et Williams-Jones, 1994). Dans ce cas, une sur-dissolution peut se produire en fin d'expérience, conduisant cette fois-ci à surestimer la solubilité réelle de la monazite à haute température et pression.

Afin d'éviter les interactions fluide/solide post-expérience, une variante de cette méthode a été développée par Gibert et Montel (1996) et Devidal *et al.* (1998), et utilisée dans cette étude. En fin d'expérience, à haute température-haute pression, la séparation physique du fluide et du solide a été obtenue par la décompression violente du système à la température de l'expérience. Cette décompression produit une expansion brutale du fluide conduisant à l'explosion de la capsule et à l'expulsion de la solution dans l'autoclave (hors de la capsule réactionnelle). De cette façon, aucune interaction fluide/solide n'est possible lors du refroidissement du système. Pour la réalisation de ces expériences, les monocristaux de monazite utilisés ont été soigneusement sélectionnés. En dehors des possibles inclusions solides de flux, les cristaux choisis doivent être exempts de plans potentiels de ruptures susceptibles de céder pendant le refroidissement. Avant chaque expérience, le monocristal est dessiné (ou photographié) et pesé à l'aide d'une microbalance ($\pm 1 \mu\text{g}$) avant d'être introduit dans la capsule en or avec une quantité connue de solution. Les cristaux de monazite ont été observés sous loupe binoculaire, puis lavés avec de l'eau distillée afin d'enlever toutes traces de sel. Enfin, ils sont de nouveau soigneusement observés et pesés. Connaissant précisément la quantité de solution utilisée et la mesure de perte de masse du monocristal de monazite, la solubilité de la Nd-monazite peut être facilement calculée. Des observations complémentaires au M.E.B. des monocristaux et des capsules en or ont éliminé la possibilité d'une quelconque reprécipitation d'une phase riche en néodyme (oxyde ou hydroxyde) qui aurait provoqué une dissolution incongruente de la monazite.

Cette méthode, simple à réaliser, possède cependant plusieurs limites. Un important problème expérimental rencontré est la récupération des monocristaux, ces derniers pouvant être cassés lors de l'expérience et/ou lors de l'extraction de la capsule de l'autoclave et de son ouverture. Les cristaux sont dès lors inutilisables pour réaliser une pesée précise. Un autre problème, toujours non résolu à ce jour, est le déroulement d'expériences à pertes de masse nulles. Dans certaines expériences, la perte de masse mesurée est nulle, sans logique apparente. Un même cristal peut dans une expérience ne pas perdre de masse et en perdre la fois suivante. Les résultats de ces expériences à perte de masse nulle ont été écartés.

Néanmoins, la restriction la plus importante de cette méthode est son utilisation uniquement à haute température ($> 540^\circ\text{C}$), pour des pH voisins de la neutralité (soit vers $\text{pH} = 5-6$ pour ces conditions de température et pression). En effet, en dessous de cette température, les pertes de masse sont inférieures à $1 \mu\text{g}$ et donc en dessous de la précision de notre balance. Pour étudier la solubilité de la monazite à plus basse température, une autre technique est donc nécessaire.

II.1.3.2. Dilution isotopique couplée à la spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse par dilution isotopique (*I.D.-M.S.*), décrite par Webster (1960), est la technique analytique la plus précise et la plus sensible pour les éléments traces et est particulièrement adaptée pour mesurer de très faibles concentrations. Elle a principalement été employée avec des spectromètres de masse à thermo-ionisation (*T.I.M.S.*). Cette technique se base sur

la mesure d'un rapport isotopique de l'élément à analyser dans un mélange formé d'une quantité connue d'un *spike*² (dont la composition isotopique est connue) et d'une quantité connue de la solution-échantillon. Cette méthode a été appliquée par Devidal *et al.* (1998) comme une méthode originale de mesure de solubilité.

Principe

L'équation générale de la dilution isotopique qui permet de calculer l'abondance d'un isotope de masse atomique b d'un élément chimique X dans un échantillon caractérisé par un rapport isotopique $^aX/^bX$ est la suivante :

$$\frac{\left(^bX\right)_{\text{échantillon}}}{\left(^bX\right)_{\text{spike}}} = \frac{\left(^aX/^bX\right)_{\text{spike}} - \left(^aX/^bX\right)_{\text{mélange}}}{\left(^aX/^bX\right)_{\text{mélange}} - \left(^aX/^bX\right)_{\text{échantillon}}} \quad (\text{II-1-1})$$

Dans notre étude, la solution de *spike* utilisée est enrichie en ^{145}Nd (**Tableau II-1**) avec un rapport isotopique $^{145}\text{Nd}/^{146}\text{Nd} = 25.09$.

Tableau II-1: Abondance massique des isotopes du néodyme pour la solution de *spike* utilisée dans notre étude, en comparaison avec la distribution naturelle du néodyme.

| Isotopes | Pourcentage massique (spike) | Pourcentage massique (naturel) |
|-------------------|------------------------------|--------------------------------|
| ^{142}Nd | 0,93% | 27,10% |
| ^{143}Nd | 0,59% | 12,20% |
| ^{144}Nd | 2,53% | 23,90% |
| ^{145}Nd | 91,82% | 8,30% |
| ^{146}Nd | 3,66% | 17,20% |
| ^{148}Nd | 0,29% | 5,70% |
| ^{150}Nd | 0,15% | 5,60% |

Dans cette méthode, 10 à 30 mg de la solution de *spike* sont évaporés dans la capsule en or avant introduction dans la capsule d'un monocristal de monazite et de la solution étudiée. Aux températures et pressions élevées, la dissolution du monocristal de monazite (qui possède un rapport isotopique naturel $^{145}\text{Nd}/^{146}\text{Nd} = 0.482558$) modifie la composition isotopique de la solution initiale (qui est celle du *spike*) jusqu'à ce que l'équilibre chimique soit atteint. Les masses des principaux isotopes du néodyme étant très proches (145 et 146), la précipitation éventuelle de la monazite au cours du refroidissement ne produit aucun fractionnement isotopique significatif et donc aucune modification du rapport isotopique $^{145}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ de la solution à haute température et pression. La **Figure II-6** résume le principe de la mesure de solubilité basée sur la dilution isotopique.

² Le *spike* est une solution liquide contenant une concentration connue d'un élément particulier dont la composition isotopique a été changée par l'enrichissement d'un des ses isotopes.

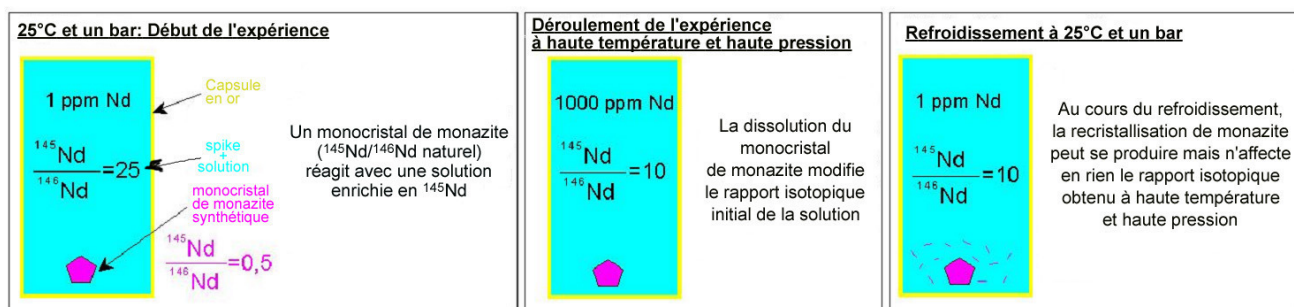


Figure II-6 : Schéma de principe de la dilution isotopique.

Par conséquent, même sans trempe du système, le rapport isotopique après expérience mesuré par spectrométrie de masse à thermo-ionisation est le rapport isotopique $^{145}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ à l'équilibre. La connaissance du nombre de moles de ^{146}Nd dans la solution de départ couplé à la mesure du rapport isotopique final $^{145}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ permet le calcul du nombre de moles ^{146}Nd provenant de la dissolution du monocrystal de monazite, en utilisant l'équation de la dilution isotopique (II-1-1) :

$$\frac{(^{146}\text{Nd})_{\text{monazite}}}{(^{146}\text{Nd})_{\text{spike}}} = \frac{(^{145}\text{Nd}/^{146}\text{Nd})_{\text{spike}} - (^{145}\text{Nd}/^{146}\text{Nd})_{\text{final}}}{(^{145}\text{Nd}/^{146}\text{Nd})_{\text{final}} - (^{145}\text{Nd}/^{146}\text{Nd})_{\text{monazite}}} \quad (\text{II-1-2})$$

Enfin, la solubilité de la monazite peut être facilement calculée à partir de la distribution isotopique des espèces du néodyme dans la nature et dans le *spike* (Tableau II-1).

Contrairement à la méthode par perte de masse, la méthode de la dilution isotopique est très sensible et peut donc être utilisée pour des températures inférieures à 540°C. Cette étude a été cependant restreinte à une température inférieure limite de 200°C. En effet, sur la base de calculs thermodynamiques, Wood et Williams-Jones (1994) prédisent que la solubilité de la monazite est rétrograde à basse température jusqu'à 300°C minimum. Si cette nouvelle méthode est insensible aux divers phénomènes de reprécipitation qui peuvent survenir au cours du refroidissement, toute dissolution du minéral à basse température, modifie le rapport isotopique $^{145}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ obtenu aux températures et pressions élevées, conduisant à une surestimation de la solubilité de la monazite.

Méthodes analytiques

❖ Récupération des solutions

A la fin des expériences à haute température-haute pression, les capsules sont centrifugées, puis plongées dans un bain d'azote ou d'air liquide avant d'être percées à l'aide d'une aiguille remplie au préalable par 0.2 à 0.3 mL d'eau tridistillée pour récupérer la solution. Cette dernière est ensuite filtrée à travers une membrane *Nalgene, Merck Eurolab* en nylon, de 3 mm de diamètre avec des pores de 0.2 µm, puis mise à évaporation sous une lampe chauffante.

❖ Élu­tion du néodyme

La séparation chimique des éléments est réalisée par chromatographie d'extraction, technique développée à Clermont-Ferrand (Pin *et al.*, 1994 ; Pin et Santos Zalduegui, 1997). Dans notre étude, on a placé dans les colonnes 33 mg (équivalent à un volume de 100 μL) de résine cationique *TRU-Spec Eichrom*³, matériau d'extraction chromatographique dans lequel le système extractant est l'oxyde octylphenyl-N,N-di-isobutyle carbamoylphosphine (*CMPO*) dissous dans du tri-n-butyl phosphate (*TBP*). Cette résine extrait les Terres rares légères jusqu'au samarium à partir d'une solution d' HNO_3 et lessive le cation sodium. La résine *TRU* est nettoyée par 10 ajouts successifs de 100 μL d'une solution de HF 0.29 mol.L⁻¹ -*HCl* et rincée par 1 mL d'une solution à 0.05 mol.L⁻¹ HNO_3 .

Les échantillons, précédemment évaporés, ont été repris avec 1 mL d'une solution de HNO_3 1 mol.L⁻¹, puis placés aux ultra-sons. Le mélange a été placé une nuit environ sous lampe chauffante afin de complexer tout le néodyme sous forme de nitrate. La solution est ensuite mise à évaporer. Le résidu nouvellement obtenu est repris par 100 μL d'une solution de HNO_3 1 mol.L⁻¹ et chargé sur la résine *TRU*. Les éléments non souhaités (en particulier *Na* et *Cl*) sont lessivés par 10 ajouts successifs de 100 μL d'une solution de HNO_3 1 mol.L⁻¹. Puis, le néodyme est élué par dix ajouts successifs de 100 μL d'une solution de HNO_3 0.05 mol.L⁻¹. La solution dernièrement récupérée est évaporée et le résidu sec est finalement prêt pour les analyses au spectromètre de masse à thermo-ionisation. Il est à noter que ces divers traitements chimiques n'affectent en rien les rapports isotopiques du néodyme même si la récupération de l'analyte n'est pas complète lors des diverses étapes.

Méthode spectrométrique

Les analyses isotopiques du néodyme sont effectuées en mode dynamique à l'aide du spectromètre de masse à thermo-ionisation, CAMECA TSN 206S, spectromètre manuel à simple collection équipé d'un multiplicateur d'électrons secondaires. Le résidu de néodyme obtenu précédemment est chargé avec 2 μL d'eau acidifiée entre deux couches de graphite sur un filament simple en rhénium préalablement dégazé⁴. L'ensemble est placé dans la source du spectromètre de masse. L'échantillon est chauffé graduellement, sous vide, en appliquant dans le filament un courant d'intensité de 2 à 3 ampères, afin de permettre l'évaporation et l'ionisation du néodyme. Les ions néodymes ainsi formés sont accélérés et focalisés dans un collimateur avant d'être envoyés dans le tube soumis à un champ magnétique. Les différents isotopes sont alors séparés suivant leurs masses et récupérés dans un collecteur qui mesure l'intensité du signal obtenu.

Avant chaque série d'analyses, un standard de néodyme commun (*Nd AMES* 62 ng/ μL) est systématiquement analysé afin de repérer les *pics* d'intensité du signal correspondant à l'abondance des différents isotopes du néodyme. En fin d'analyse, le standard est à nouveau analysé afin de

³de granulométrie comprise entre 50-100 μm .

⁴ Un dégazeur est utilisé afin d'enlever toutes les impuretés existantes sur le filament de rhénium. Ce dernier est chauffé sous vide à 4 ampères pendant 30 minutes. Le dégazeur VGE54 est équipé d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire VARIAN V250.

vérifier une éventuelle dérive du spectromètre. L'élément néodyme a 7 isotopes naturels, ^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{144}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{148}Nd et ^{150}Nd où ^{143}Nd est radiogénique (produit de la radioactivité α du ^{147}Sm). Deux rapports isotopiques ont été mesurés, $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ et $^{145}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$, pour lesquelles la précision sur le standard est de 2.2 % et 1.4 %, respectivement (Figure II-7).

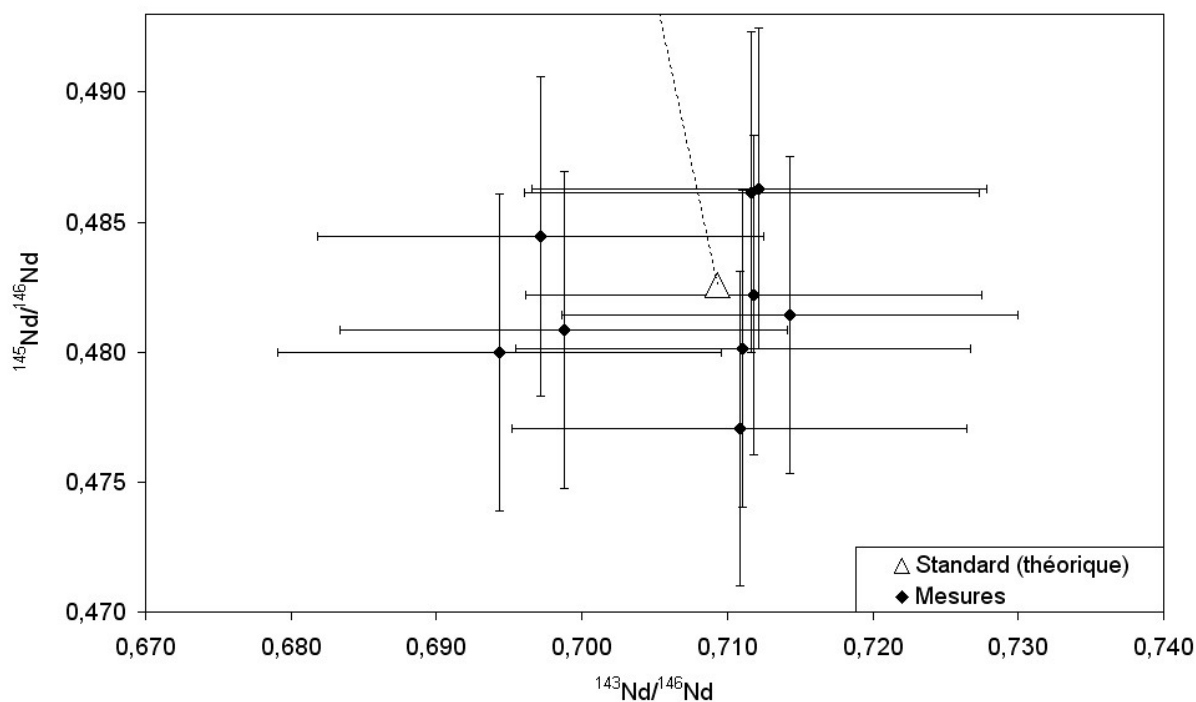


Figure II-7 : Mesures des rapports isotopiques du standard de néodyme (losanges noirs) et valeurs théoriques des rapports isotopiques du standard (triangle blanc).

Pour chaque expérience, la validité de l'analyse peut être examinée dans un diagramme exprimant le rapport $^{145}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ en fonction du rapport $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ (Figures II-8 et II-9). En effet, les rapports isotopiques mesurés doivent se placer sur la ligne de mélange entre la solution standard de Nd et la solution de ^{145}Nd spike. Cependant, certaines mesures ne s'alignent pas le long de cette droite de mélange. Un tel fractionnement isotopique ne peut pas être induit au cours de l'expérience, ni par la préparation chimique et provient donc uniquement de problèmes analytiques et/ou de manipulation pendant l'acquisition des mesures isotopiques. Ces mesures ne seront donc pas considérées comme valides et ne seront pas prises en compte dans le traitement et l'interprétation ultérieurs des mesures.

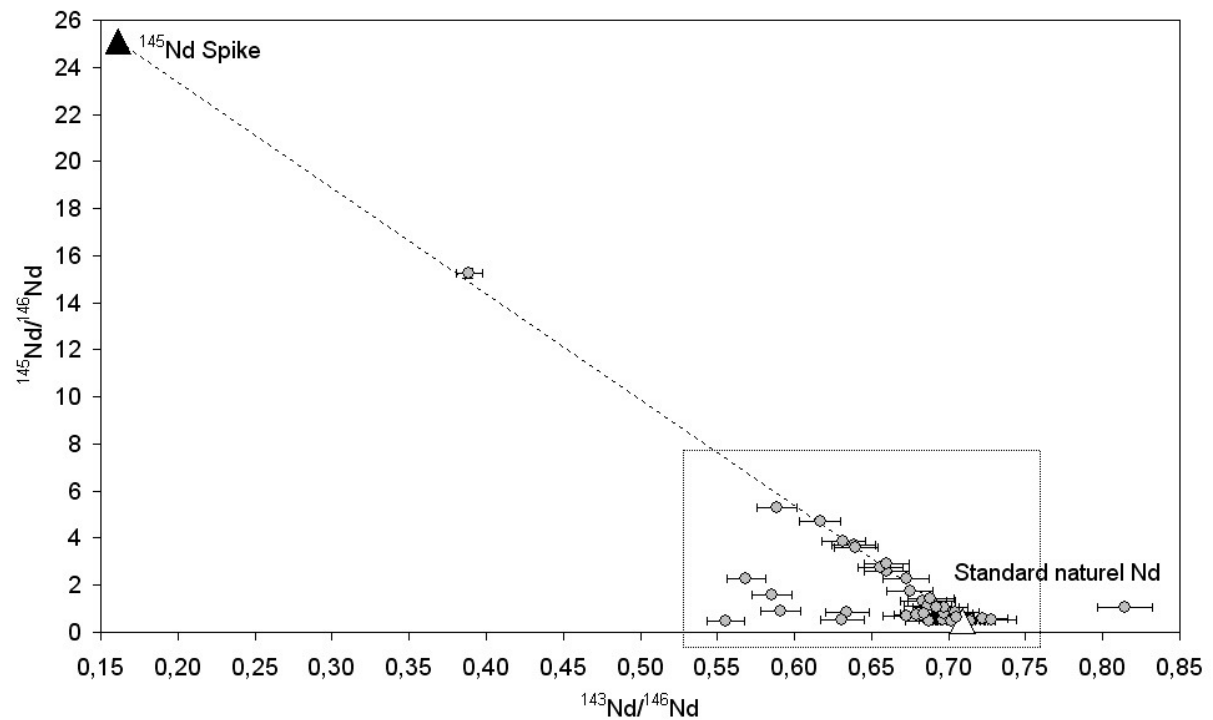


Figure II-8 : Corrélation des mesures isotopiques de $^{145}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ en fonction de $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ réalisées à l'aide du spectromètre de masse Cameca TSN 206S.

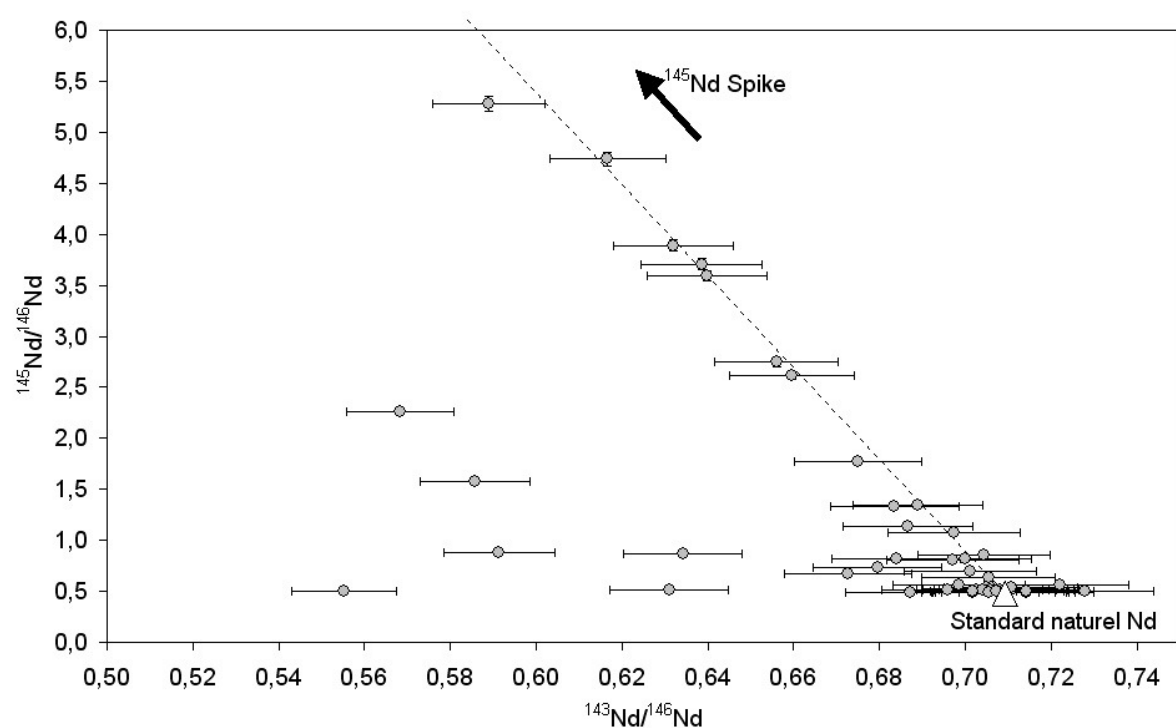


Figure II-9 : Détail de la Figure II-8.

II.1.3.3. Choix des conditions expérimentales

Les études expérimentales récentes sur la solubilité de la monazite (Poitrasson *et al.*, 2004; Cetiner *et al.*, 2005) se sont limitées aux températures inférieures à 300°C et à 150°C respectivement, et à des solutions très acides ($\text{pH} \leq 2$). Notre stratégie vise à étudier la solubilité de la monazite et la spéciation des espèces du néodyme aux températures élevées et dans une gamme étendue de pH autour de la neutralité. Les expériences ont été menées à faible force ionique pour réduire au minimum les incertitudes dans le calcul des coefficients d'activité des espèces aqueuses. Les coefficients d'activité γ_i des espèces chargées $i^{\text{ème}}$ ont été calculés à partir de l'équation *B-dot* de Helgeson (1969) :

$$\log \gamma_i = - \frac{A_\gamma z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i^2 B_\gamma \sqrt{I}} + \dot{B}I$$

avec I la force ionique de la solution définie comme : $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$; m_i étant la molalité de l'élément i^{th} et z_i sa charge ; A_γ et B_γ les paramètres caractéristiques du solvant ; \dot{B} le facteur correctif pour cette équation étendue de Debye-Hückel et le paramètre a de 4.5×10^{-8} cm pour les espèces chargées en solution, indépendamment de la charge ou de la taille.

Pour les espèces neutres et les constituants purs [comme $\text{NdPO}_4(\text{s})$], les coefficients d'activité ont été choisis égaux à l'unité.

Outre l'effet de la température, on souhaite apprécier l'effet de la variation du pH ou de la chlorinité (mCl) sur la solubilité de la monazite. Les conditions expérimentales (pH, I , mCl, molalité en Na et en P) ont été estimées avant le déroulement des expériences. En première approximation, les calculs sont effectués sans tenir compte de la concentration en néodyme et en phosphore provenant de la dissolution de la monazite. En fin d'expérience, les véritables conditions expérimentales sont recalculées en tenant compte de la solubilité de la monazite.

Les calculs de spéciation sont réalisés à l'aide du logiciel AUTOMATE (écrit par F. Gibert) qui emploie une méthode itérative avec un système d'équations non linéaires (équations d'action de masse pour des réactions de dissociation) et d'équations linéaires (le bilan de matière et bilan de charges). Les constantes d'équilibre des diverses réactions sont calculées à l'aide du logiciel SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992). Les données thermodynamiques des espèces en solution et de la monazite sont décrites dans les **Tableaux II-2 et II-3**.

Tableau II-2 : Références bibliographiques des données thermodynamiques des espèces en solution utilisées dans notre étude.

| Ion | Références |
|--|---|
| Cl ⁻ | Shock & Helgeson, 1988, GCA, 52, 2009-2036 |
| F ⁻ | Shock & Helgeson, 1988, GCA, 52, 2009-2036 |
| H ⁺ | Convention |
| H ₂ O | Haar, Gallagher & Kell, 1984 |
| HPO ₄ ²⁻ | Shock & Helgeson, 1988, GCA, 52, 2009-2036 |
| HP ₂ O ₇ ³⁻ | Shock, Sassani, Willis & Sverjensky, 1997, GCA, 61, 907-950 |
| H ₂ PO ₄ ⁻ | Shock & Helgeson, 1988, GCA, 52, 2009-2036 |
| H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻ | Shock & Helgeson, 1988, GCA, 52, 2009-2036 Shock, Sassani, Willis & Sverjensky, 1997, GCA, 61, 907-950 |
| H ₃ PO ₄ ⁰ (aq) | Shock, Helgeson & Sverjensky, 1989, GCA, 53, 2157-2183 |
| H ₃ P ₂ O ₇ ⁻ | Shock & Helgeson, 1988, GCA, 52, 2009-2036 Shock, Sassani, Willis & Sverjensky, 1997, GCA, 61, 907-950 |
| H ₄ P ₂ O ₇ ⁰ | Shock, Sassani, Willis & Sverjensky, 1997, GCA, 61, 907-950 |
| HCl ⁰ (aq) | Tagirov, Zotov & Akinfiev, 1997, GCA, 61, 4267-4280 |
| HF ⁰ (aq) | Shock, Helgeson & Sverjensky, 1989, GCA, 53, 2157-2183 |
| Na ⁺ | Shock & Helgeson, 1988, GCA, 52, 2009-2036 |
| NaCl ⁰ (aq) | Sverjensky, Shock & Helgeson, 1997, GCA, 61, 1359-1412. |
| NaOH ⁰ ,aq | Bowers & Helgeson, 1983, GCA, 47, 1247-1275. |
| OH ⁻ | Shock & Helgeson, 1988, GCA, 52, 2009-2036 |
| PO ₄ ³⁻ | Shock & Helgeson, 1988, GCA, 52, 2009-2036 Shock, Sassani, Willis & Sverjensky, 1997, GCA, 61, 907-950 |
| P ₂ O ₇ ⁴⁻ | Shock, Sassani, Willis & Sverjensky, 1997, GCA, 61, 907-950 |

En grisé, apparaissent les espèces phosphatées pour lesquelles deux jeux de données thermodynamiques ont été utilisés.

Tableau II-3 : Valeurs de l'énergie libre de Gibbs de formation ($\Delta_f G^\circ$) du pôle pur de la monazite ($\text{NdPO}_4(\text{s})$), à 25°C et 1 bar dans la littérature.

| $\Delta_f G^\circ \text{NdPO}_4(\text{s}) (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | Références |
|--|---|
| -1824.0 | Ousoubalyev <i>et al.</i> (1975) |
| -1816.0 | Marinova et Yaglov (1976) |
| -1817.7 | Wood et Williams-Jones (1994) |
| -1839.5 | Poitrasson <i>et al.</i> (2004) |
| -1849.1 | Ushakov <i>et al.</i> (2001); Popa <i>et al.</i> (2006) |

Des expériences visant à étudier la solubilité de la monazite en fonction de la température ont été réalisées tout d'abord dans l'eau pure. Les expériences sont menées à 2000 bars et à des températures comprises entre 200°C et 800°C, en utilisant les méthodes par perte de masse et de la dilution isotopique. Dans ce cas, le système chimique est simple, mais ni le pH, ni la force ionique ne sont contrôlés, ces paramètres dépendant alors exclusivement de la solubilité de la monazite.

D'autres expériences ont été réalisées dans le système $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} \pm \text{HCl} \pm \text{NaOH}$ dans une gamme de pH étendue et pour des températures allant de 300 à 800°C et à 2000 bars essentiellement. Ces expériences faisant varier la chlorinité doivent permettre de vérifier la complexation (Gammons *et al.*, 1996, 2002 ; Stepanchikova et Kolonin, 1999 ; Migdisov et Williams-Jones, 2002) ou non (Wood, 1990a, 1990b) du néodyme aqueux par le chlore. Enfin, d'autres expériences doivent permettre d'étudier plus en détail la spéciation du néodyme en solution à 650°C et 2000 bars et à 300°C et 2000 bars. Dans ces dernières expériences, le pH est tamponné à force ionique et chlorinité constantes.

Dans le système $H_2O - NaCl \pm HCl \pm NaOH$, sept espèces possibles sont en solution, $NaOH^\circ, NaCl^\circ, HCl^\circ, OH^-, Cl^-, H^+, Na^+$, et sont liées entre elles par sept équations présentées dans le **Tableau II-4**.

Tableau II-4: Constantes d'équilibre à 300 °C et 650 °C, à 2000 bars, dans le système $H_2O - NaCl \pm HCl \pm NaOH$.

| Réactions | | log K | |
|-----------------------------------|---|--------------------|--------------------|
| | | 300 °C - 2000 bars | 650 °C - 2000 bars |
| R1 | $Na^+ + Cl^- = NaCl^\circ$ | 0.210 | 2.34 |
| R2 | $Na^+ + OH^- = NaOH^\circ$ | -0.044 | 1.167 |
| R3 | $Cl^- + H^+ = HCl^\circ$ | 0.112 | 4.603 |
| R4 | $OH^- + H^+ = H_2O$ | 10.237 | 11.204 |
| Conservation de la matière | | | |
| R5 | $mNa = mNaOH^\circ + mNa^+ + mNaCl^\circ$ | | |
| R6 | $mCl = mCl^- + mHCl^\circ + mNaCl^\circ$ | | |
| Electroneutralité | | | |
| R7 | $mCl^- + mOH^- = mH^+ + mNa^+$ | | |

Les calculs montrent que la gamme de pH pour laquelle la force ionique (I), la chlorinité (mCl) et la molalité en Na (mNa) sont constantes, est comprise entre 2 et 8 à 300 °C et entre 4.5 et 8 à 650 °C (**Figures II-10 et II-11**). Pour une même chlorinité et une force ionique fixée, l'éventuelle variation de la solubilité apparente de la monazite sera seulement due à l'effet de la variation du pH.

Conclusion : à la vue des résultats, on peut travailler à 300 °C et 2000 bars dans une large gamme de pH comprise entre 1-2 et 8. Par contre à 650 °C et 2000 bars, la gamme de pH est plus réduite, comprise entre 3.5 et 6.

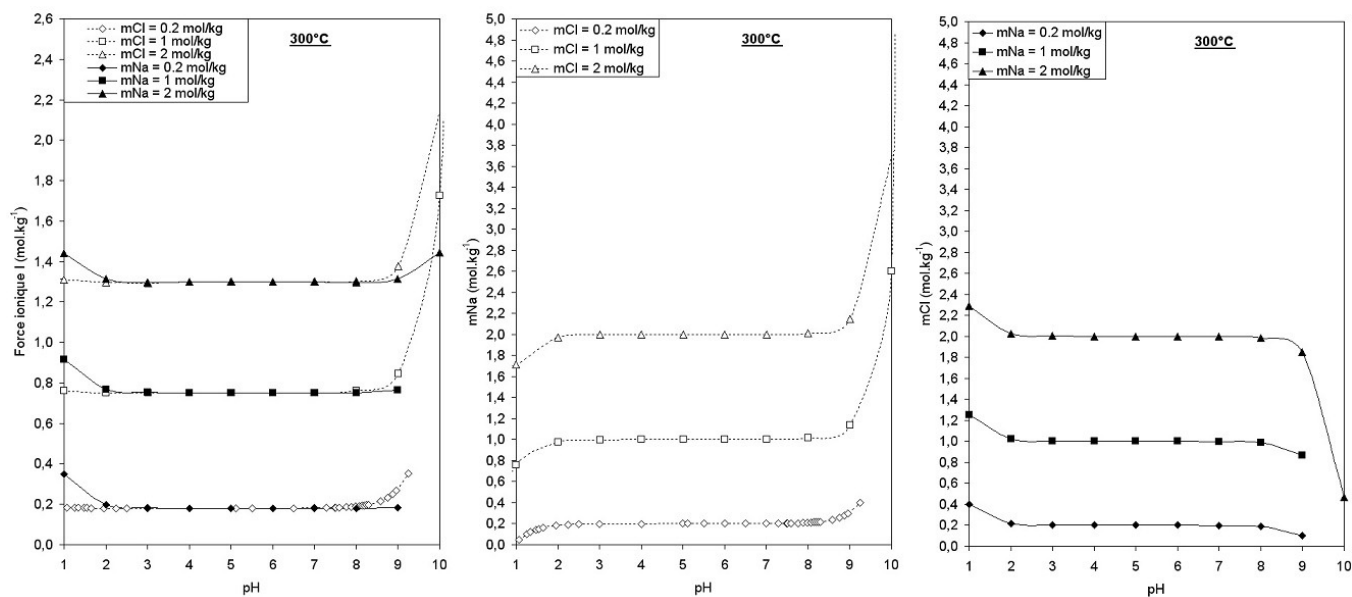


Figure II-10: Évolution de la force ionique, de mNa et de mCl en fonction du pH, à 300°C, 2000 bars.

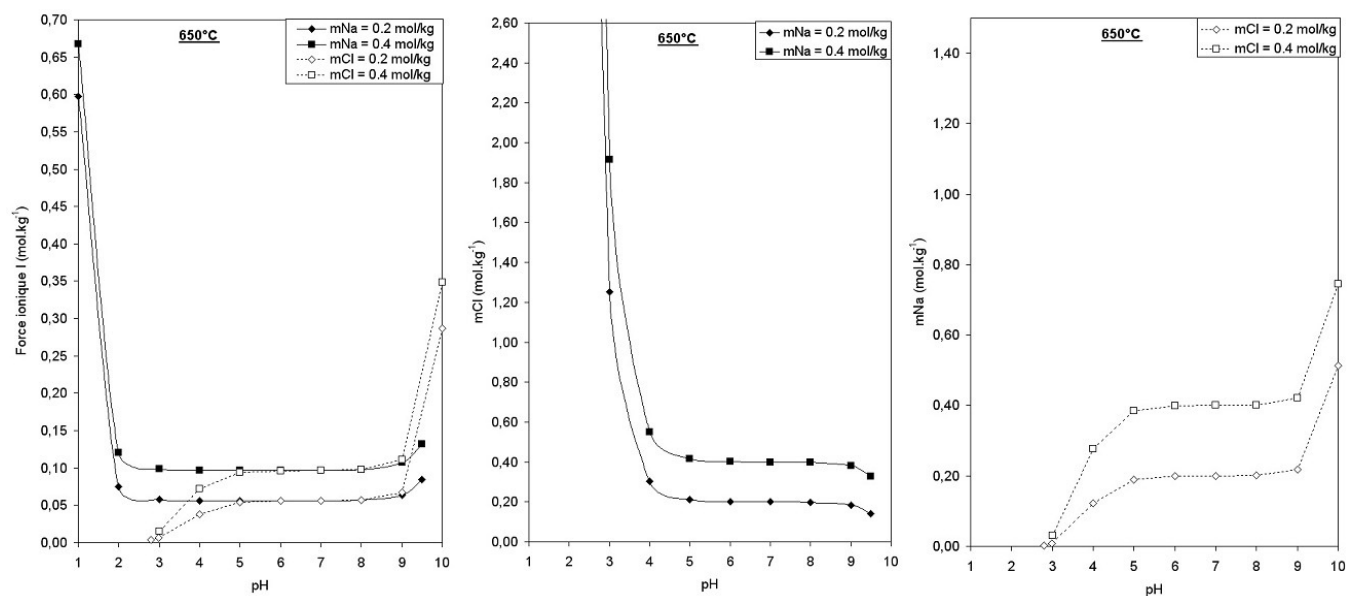


Figure II-11: Évolution de la force ionique, de mCl et de mNa en fonction du pH, à 650°C, 2000 bars.

CHAPITRE II.2 : RÉSULTATS ET DISCUSSION

La solubilité de la monazite a été étudiée à 2000 bars, de 300°C jusqu'à 800°C, dans l'eau pure et dans des solutions de ($H_2O-NaCl \pm HCl \pm NaOH$). De plus, la spéciation du néodyme en solution a été étudiée en fonction du pH, à 2000 bars, à 650°C et à 300°C. Les données expérimentales sont présentées dans les Tableaux II-5 et II-6.

II.2.1. Solubilité de la monazite en fonction de la température et de la pression

Les données expérimentales dans l'eau pure et dans le système ($H_2O-NaCl \pm HCl \pm NaOH$) pour des pH proches de la neutralité sont présentées sur la Figure II-12.

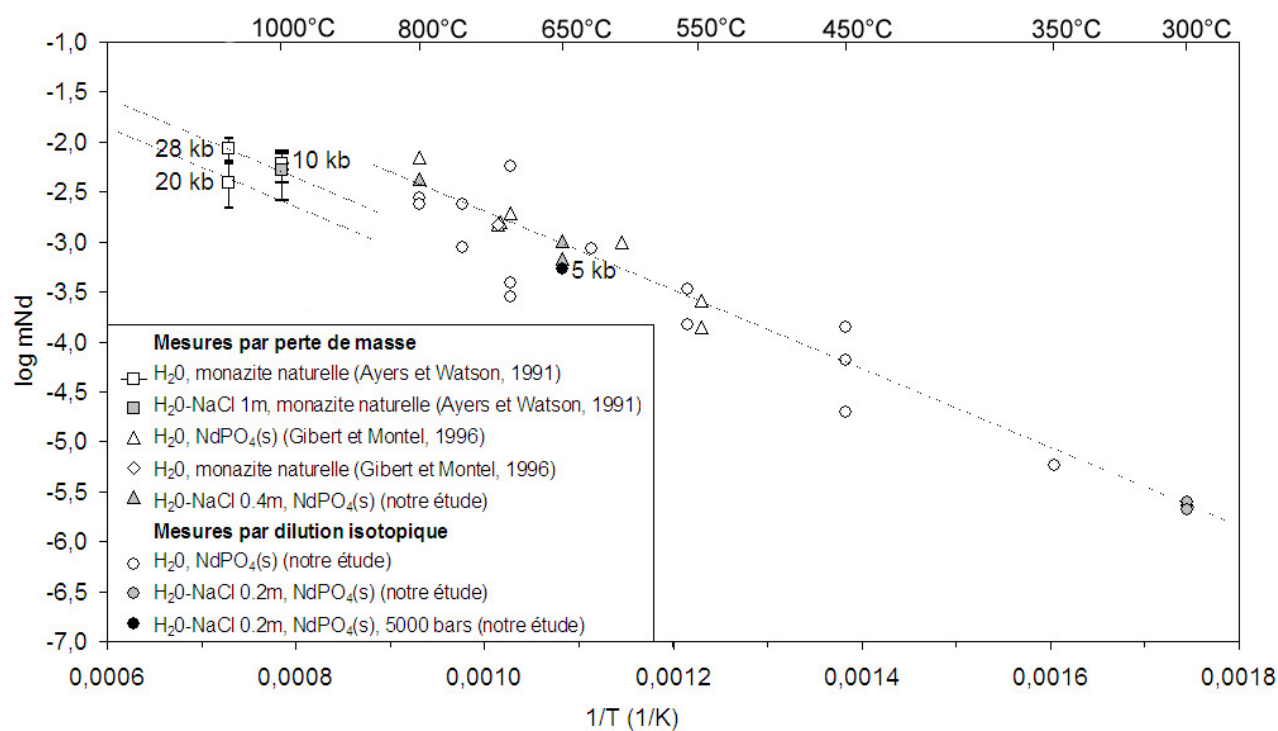


Figure II-12 : Mesures de solubilité de la monazite, dans H_2O et dans $H_2O-NaCl$ pour des pH neutres, entre 300 et 800°C, à 2000 bars.

Tableau II-5 : Données expérimentales (méthode par perte de masse)

| | T°C | P /bars | mNa (mol.kg ⁻¹) | mCl (mol.kg ⁻¹) | I (mol.kg ⁻¹) | pH | Masse sol (mg) | perte (µg) | log mNd solubilité |
|--|-----|---------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-----|-------------------|------------|-----------------------|
| H₂O (Gibert et Montel, 1996) | | | | | | | | | |
| FG | 540 | 2000 | / | / | 0,00003 | 4,5 | 129,8 | 8 | -3,59 |
| FG | 540 | 2000 | / | / | 0,00003 | 4,5 | 120,9 | 4 | -3,86 |
| FG | 600 | 2000 | / | / | 0,00003 | 4,5 | 34,0 | 8 | -3,01 |
| FG | 700 | 2000 | / | / | 0,00003 | 4,5 | 28,0 | 13 | -2,71 |
| FG | 710 | 2000 | / | / | 0,00003 | 4,5 | 99,7 | 38 | -2,80 |
| FG | 800 | 2000 | / | / | 0,00003 | 4,5 | 23,7 | 40 | -2,15 |
| FG* | 713 | 2000 | / | / | 0,00003 | 4,5 | 80,0 | | -2,83 |
| H₂O-NaCl +/- HCl | | | | | | | | | |
| BK14 | 650 | 2000 | 0,41707 | 0,47359 | 0,0975 | 3,5 | 123,2 | 18 | -3,21 |
| BK15 | 650 | 2000 | 0,41636 | 0,47359 | 0,0975 | 3,5 | 123,3 | 52 | -2,75 |
| BK16 | 650 | 2000 | 0,41646 | 0,47361 | 0,0975 | 3,5 | 121,6 | 26 | -3,05 |
| BK4 | 650 | 2000 | 0,41020 | 0,04632 | 0,0971 | 4,5 | 122,4 | 20 | -3,17 |
| BK6 | 650 | 2000 | 0,40954 | 0,01531 | 0,0969 | 5,0 | 122,0 | 34 | -2,93 |
| BK5 | 650 | 2000 | 0,41068 | 0,00153 | 0,0969 | 6,0 | 120,4 | 29 | -3,00 |
| BK8 | 800 | 2000 | 0,41962 | 0,50056 | 0,0269 | 5,0 | 102,4 | 43 | -2,37 |

* monazite naturelle

Tableau II-6 : Données expérimentales (méthode par dilution isotopique)

| | T°C | P (bars) | mNa (mol.kg ⁻¹) | mCl (mol.kg ⁻¹) | mP (mol.kg ⁻¹) | I (mol.kg ⁻¹) | pH | masse de sol. prelevée (en g) | masse de spike (en g) | Rapport isotopique ¹⁴⁵ Nd/ ¹⁴⁶ Nd | log mNd solubilité |
|--|-----|-------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----|----------------------------------|--------------------------|--|-----------------------|
| H₂O | | | | | | | | | | | |
| M-97-5 | 450 | 2000 | / | / | / | 0,00003 | 4,5 | 0,13400 | 0,10700 | 0,81 | -3,85 |
| M-97-6 | 450 | 2000 | / | / | / | 0,00003 | 4,5 | 0,12700 | 0,09810 | 3,59 | -4,71 |
| M-98-4 | 450 | 2000 | / | / | / | 0,00003 | 4,5 | 0,10300 | 0,00980 | 0,56 | -4,18 |
| M-98-1 | 700 | 2000 | / | / | / | 0,00003 | 4,5 | 0,10200 | 0,01670 | 0,51 | -3,55 |
| M-98-3 | 550 | 2000 | / | / | / | 0,00003 | 4,5 | 0,10700 | 0,00960 | 0,52 | -3,83 |
| M-98-5 | 700 | 2000 | / | / | / | 0,00003 | 4,5 | 0,10500 | 0,01050 | 0,51 | -3,41 |
| M-98-7 | 800 | 2000 | / | / | / | 0,00003 | 4,5 | 0,09890 | 0,02490 | 0,49 | -2,57 |
| M-98-8 | 800 | 2000 | / | / | / | 0,00003 | 4,5 | 0,09950 | 0,02610 | 0,49 | -2,63 |
| M-98-9 | 750 | 2000 | / | / | / | 0,00003 | 4,5 | 0,10300 | 0,02110 | 0,48 | -2,62 |
| M-98-10 | 750 | 2000 | / | / | / | 0,00003 | 4,5 | 0,10100 | 0,02150 | 0,50 | -3,06 |
| M-98-14 | 550 | 2000 | / | / | / | 0,00003 | 4,5 | 0,10100 | 0,01050 | 0,50 | -3,47 |
| M-98-16 | 350 | 2000 | / | / | / | 0,00003 | 4,5 | 0,10100 | 0,00590 | 1,07 | -5,24 |
| M-98-34 | 625 | 2000 | / | / | / | 0,00003 | 4,5 | 0,06110 | 0,01560 | 0,50 | -3,07 |
| H₂O-NaCl +/- HCl | | | | | | | | | | | |
| Nd-03-2 | 650 | 5000 | 0,19962 | 0,19962 | / | | | 0,14101 | 0,03258 | 0,49 | -3,27 |
| Nd-03-3 | 300 | 2000 | 0,19437 | 0,20578 | / | 0,1855 | 2,2 | 0,15961 | 0,03184 | 0,82 | -5,07 |
| Nd-03-4 | 300 | 2000 | 0,20965 | 0,20971 | / | 0,1886 | 4,4 | 0,16115 | 0,03081 | 3,89 | -5,65 |
| Nd-03-5 | 300 | 2000 | 0,00651 | 0,20637 | / | 0,1893 | 1,0 | 0,16060 | 0,03016 | 0,51 | -4,04 |
| Nd-03-6 | 300 | 2000 | 0,19962 | 0,19962 | / | 0,1802 | 4,9 | 0,15930 | 0,03190 | 1,34 | -5,36 |
| Nd-03-8 | 300 | 2000 | 0,20319 | 0,19998 | / | 0,1832 | 7,5 | 0,15833 | 0,03665 | 4,74 | -5,60 |
| Nd-04-11 | 300 | 2000 | 0,19989 | 0,20173 | / | 0,1819 | 3,0 | 0,16099 | 0,03084 | 3,71 | -5,64 |
| Nd-04-14 | 300 | 2000 | 0,20120 | 0,20015 | / | 0,1815 | 7,0 | 0,15718 | 0,03031 | 5,28 | -5,68 |
| Nd-04-12 | 300 | 2000 | 0,21024 | 0,19995 | / | 0,1894 | 8,0 | 0,16078 | 0,03051 | 0,67 | -4,86 |
| Nd-04-18 | 300 | 2000 | 0,21057 | 0,20739 | / | 0,1894 | 7,5 | 0,13665 | 0,03173 | 0,88 | -5,07 |
| Nd-03-10 | 300 | 2000 | 0,39939 | 0,39925 | / | 0,3406 | 6,1 | 0,16001 | 0,02960 | 2,74 | -5,59 |
| Nd-05-19 | 300 | 2000 | 0,97676 | 1,00117 | / | 0,7579 | 2,0 | 0,16221 | 0,03143 | 0,63 | -4,76 |
| Nd-05-21 | 300 | 2000 | 1,96347 | 1,97417 | / | 1,2960 | 2,4 | 0,14792 | 0,03105 | 1,14 | -5,23 |
| pH1a | 25 | 1 | 0,006471 | 0,20339 | / | 0,2004 | 0,9 | 0,21534 | 0,02688 | 2,30 | -4,76 |
| pH1b | 25 | 1 | 0,006471 | 0,20339 | / | 0,2007 | 0,9 | 0,18397 | 0,00835 | 1,07 | -4,48 |
| H₂O-NaCl +/- HCl +/- H₃PO₄ | | | | | | | | | | | |
| NdA1 | 650 | 2000 | 0,19990 | 0,29760 | 0,10030 | 0,0595 | 4,0 | 0,10308 | 0,02983 | 15,26 | -5,61 |
| NdA2 | 650 | 2000 | 0,20290 | 0,30580 | 0,01024 | 0,0581 | 4,0 | 0,10221 | 0,03080 | 1,34 | -5,21 |
| NdA3 | 650 | 2000 | 0,20030 | 0,30330 | 0,00099 | 0,0573 | 4,0 | 0,09994 | 0,03011 | 0,52 | -4,00 |

Le logarithme de la solubilité de la monazite montre une dépendance linéaire en $1/T$ de 300 à 800°C, à 2000 bars. Les résultats obtenus par la méthode par perte de masse (800-540°C) sont semblables à ceux obtenus par la méthode de dilution isotopique et valident donc cette dernière. De plus, nos résultats sont en bon accord avec l'étude expérimentale d'Ayers et Watson (1991) réalisée sur une monazite naturelle et utilisant la méthode par perte de masse.

Dans la littérature, le rôle des complexes chlorés de lanthanides est très controversé. Ces derniers sont connus pour être faibles à des températures inférieures à 150°C (Wood, 1990a, 1990b ; Haas *et al.*, 1995 ; Cetiner *et al.*, 2005), mais Gammons *et al.* (1996) prédisent leur prévalence au-delà de 300°C dans des solutions modérément à fortement salines. Cependant, une étude spectroscopique *E.X.A.F.S.*¹ de la spéciation de l'yttrium entre 25 et 300°C, à pression de saturation, conclut à l'effet mineur des espèces chlorées dans le transport des Terres Rares (Ragnarsdottir *et al.*, 1998). Nos mesures de solubilité réalisées dans le système $H_2O-NaCl \pm HCl \pm NaOH$ ($mNa = 0.2$ et 0.4 mol.kg^{-1}), à 300, 650 et 800°C, à 2000 bars, montrent une solubilité similaire aux mesures réalisées dans l'eau pure (**Figure II-12**). Ceci implique un effet négligeable du chlore comme ligand sur la solubilité de la monazite pour des pH neutres entre 300 et 800°C. Un tel résultat est conforme avec les solubilités de la monazite mesurées à 1000°C et 10 kbars par Ayers et Watson (1991) dans l'eau pure et dans une solution à $mNa = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$ qui sont identiques, confirmant le rôle mineur des chlorures jusqu'à 1000°C.

Notre expérience à 650°C et 5000 bars (pH # 5) utilisant une monazite synthétique $NdPO_4$ ne montre pas d'augmentation de la solubilité de la monazite avec l'augmentation de pression (**Figure II-12**). Ayers et Watson (1991) avaient précédemment mis en évidence une tendance à l'augmentation modérée de la solubilité de la monazite avec la pression dans leurs expériences dans l'eau pure à 1100°C, entre 20 et 28 kbars. Le léger décalage observé entre nos résultats et ceux de Ayers et Watson (1991) peut sans doute être expliqué par l'usage d'une monazite naturelle dans l'étude d'Ayers et Watson (1991), dont les auteurs ne donnent par ailleurs pas la composition précise. Notons cependant qu'une expérience réalisée par Gibert et Montel (1996) sur une monazite naturelle à 713°C et 2000 bars montre une perte de masse similaire aux expériences menées sur des monocristaux synthétiques de Nd -monazite. Quoi qu'il en soit, la solubilité de la monazite semble être très faiblement dépendante de la pression.

Nos résultats expérimentaux ne peuvent pas être directement comparés aux données expérimentales des études de Poitrasson *et al.* (2004) et de Cetiner *et al.* (2005) car ces deux dernières ont été réalisées dans des conditions très acides ($pH \leq 2$). On peut cependant vérifier la cohérence de nos résultats obtenus à haute température avec la solubilité calculée à 25°C et 1 bar dans l'eau pure ou dans $(H_2O-NaCl \pm HCl \pm NaOH)$ en utilisant les diverses données thermodynamiques disponibles. Pour ces calculs, les valeurs de constantes d'association pour les espèces aqueuses du néodyme et de l'acide phosphorique sont les mêmes (**Tableaux II-2 et II-3**), la seule variable étant, outre la molalité

¹ *Extended X-Ray Absorption Fine Structure.*

en sodium ($mNa = 0$ et 0.2 mol.kg^{-1}), l'énergie libre de Gibbs de formation ($\Delta_f G^0$) du pôle pur néodyme de la monazite, avec des valeurs de -1839.5 , -1824 et $-1816 \text{ kJ.mol}^{-1}$ prises respectivement dans Poitrasson *et al.* (2004), Ousbalyev *et al.* (1975) et Marinova et Yaglov (1976), et enfin $\Delta_f G^0 = -1849.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, valeur calculée à partir des données calorimétriques de Ushakov *et al.* (2001) et Popa *et al.* (2006). Notons que la valeur du $\Delta_f G^0$ choisie dans les compilations de Vieillard et Tardy (1984) et de Wood et Williams-Jones (1994) est celle donnée par Marinova et Yaglov (1976).

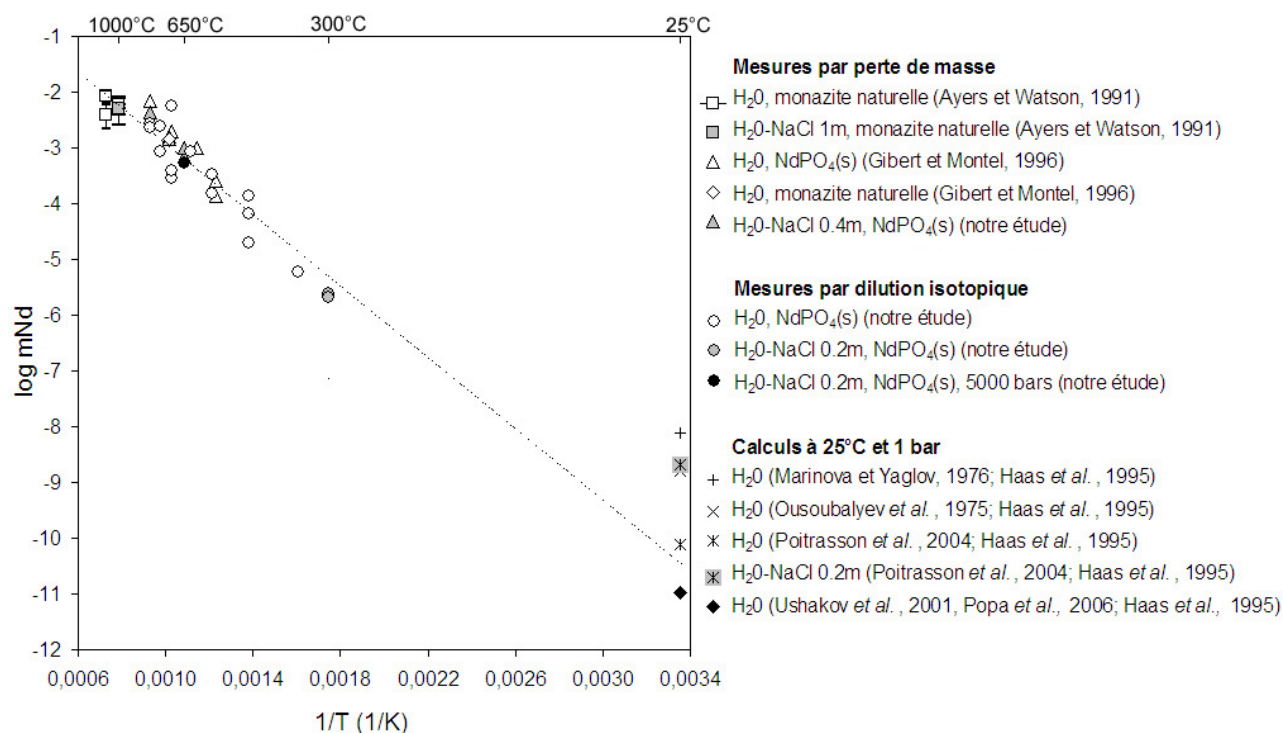


Figure II-13 : Mesures de solubilité de la monazite dans H_2O et dans $H_2O-NaCl$ pour des pH neutres, entre 300 et 800°C, à 2000 bars, et solubilités calculées par extrapolation à 25°C et 1 bar.

Sur la **Figure II-13**, nos données expérimentales à haute température sont en très bon accord avec les solubilités calculées à 25°C en utilisant les données thermodynamiques de la monazite de Poitrasson *et al.* (2004) et les données calorimétriques de Ushakov *et al.* (2001) et de Popa *et al.* (2006). Soulignons que la donnée thermodynamique de Poitrasson *et al.* (2004) est la seule directement issue de mesures expérimentales sur la monazite, les autres valeurs du $\Delta_f G^0$ de la monazite étant calculées à partir des propriétés thermodynamiques des oxydes (Ousbalyev *et al.*, 1975 ; Marinova et Yaglov, 1976). Il apparaît donc sur la **Figure II-13** que la monazite aurait une solubilité prograde de 25 à 800°C dans des solutions aqueuses $H_2O-NaCl$ et pour des pH proches de la neutralité. Ce comportement contraste évidemment avec la solubilité rétrograde prévue par Wood et Williams-Jones (1994) et observée par Poitrasson *et al.* (2004) et Cetiner *et al.* (2005) dans des conditions très acides ($pH \leq 2$). Cependant, des calculs de spéciation de la solubilité de la monazite dans des solutions acides à

basiques réalisés par Poitrasson *et al.* (2004) prévoient une solubilité prograde pour des conditions voisines de la neutralité à basique jusqu'à 300°C, mais leurs calculs font intervenir en plus des espèces hydroxylées, des espèces fluorées, sulfatées et carbonatées. Dans tous les cas, un tel comportement ne doit pas être exceptionnel. Il résulte du déplacement en fonction de la température de la courbe enveloppe de solubilité observée du minéral dans un diagramme « teneur en solution » vs « pH » (Figure II-14).

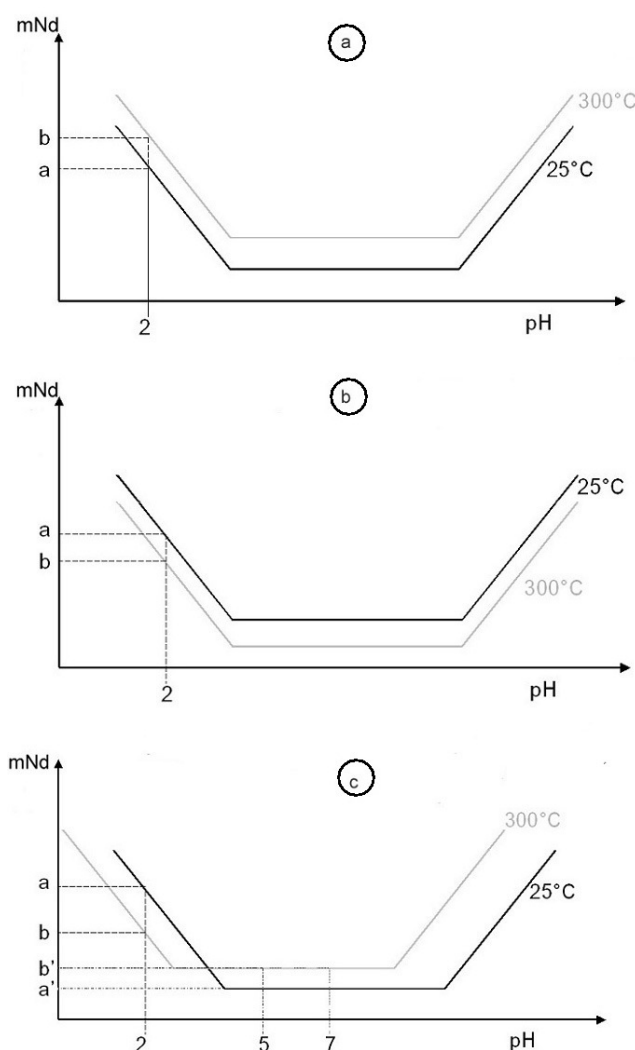


Figure II-14 : Schémas montrant les différents types de solubilité en fonction du pH et de la température. **a :** solubilité strictement prograde ($m_a < m_b$) en fonction de la température. **b :** solubilité strictement rétrograde ($m_a > m_b$) en fonction de la température. **c :** solubilité rétrograde en milieu acide ($m_a > m_b$) et prograde en milieu neutre et basique ($m_a < m_b$) en fonction de la température.

Le déplacement des courbes enveloppes de solubilité vers des pH plus faibles au fur et à mesure de la baisse du log K de dissociation de l'eau avec des températures croissantes (*i.e.* déplacement de la neutralité vers des valeurs numériques de pH plus basses) peut conduire à une solubilité apparente prograde en milieu voisin de la neutralité et rétrograde en milieu acide. De plus, cela ne signifie pas

que le minéral a une solubilité rétrograde dans un milieu naturel, où le paramètre important est bien souvent l'écart à la neutralité. Un tel comportement (rétrograde en milieu acide, prograde en milieu neutre à basique) est observé en particulier pour la boehmite (Castet *et al.*, 1993). En fait, une solubilité rétrograde *s.s.* doit correspondre à la **Figure II-14b**, dans laquelle la solubilité à haute température est plus basse quelque soit le domaine de pH considéré.

Enfin, comme certaines de nos données expérimentales ont été obtenues dans le système ($H_2O-NaCl \pm HCl \pm NaOH$), à $mNa = 0.2$ et 0.4 mol.kg^{-1} , la solubilité à 25°C et 1 bar a été calculée dans une solution aqueuse à $mNa = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$ en utilisant les données thermodynamiques de Poitrasson *et al.* (2004). Les différences observées entre les solubilités calculées dans l'eau pure et dans la solution aqueuse à $mNa = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$ sont dues principalement aux coefficients d'activité. Notons que cette différence, importante à basse température, doit être moindre avec l'augmentation de température.

II.2.2. Spéciation du néodyme aqueux

La spéciation des complexes de néodyme aqueux a été étudiée à 2000 bars, pour 300°C et 650°C . Dans la conception de ces expériences, la force ionique I et la chlorinité (mCl) doivent être constantes. Des calculs préliminaires ont montré que ces conditions peuvent être réalisées dans une gamme de pH comprise entre 1 et 8 à 300°C et entre 3.5 et 6 à 650°C (**Figures II-10 et II-11**).

II.2.2.1. 650°C et 2000 bars

Système $H_2O-NaCl \pm HCl \pm NaOH$

Les résultats obtenus par la méthode par perte de masse sont montrés sur la **Figure II-15**.

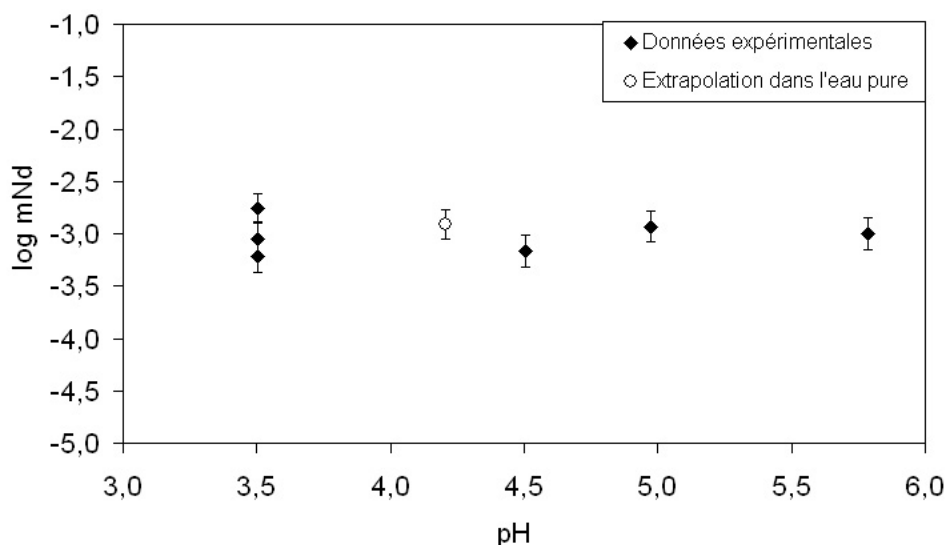


Figure II-15: Mesures de solubilité de $NdPO_4(s)$, à 650°C et 2000 bars, dans $H_2O-NaCl-HCl$ ($mNa = 0.4 \text{ mol.kg}^{-1}$, $I = 0.1 \text{ mol.kg}^{-1}$), obtenues par perte de masse. La donnée dans l'eau pure provient d'une extrapolation de la Figure II-12.

La solubilité du pôle pur néodyme de la monazite apparaît constante pour des pH compris entre 4 et 6, suggérant la présence de complexes de néodyme aqueux non chargés. Comme la constante diélectrique de l'eau diminue drastiquement avec l'augmentation de température (**Figure II-16**), des espèces neutres à faiblement chargées sont attendues pour être les espèces aqueuses dominantes aux températures élevées (Brimhall et Crerar, 1987).

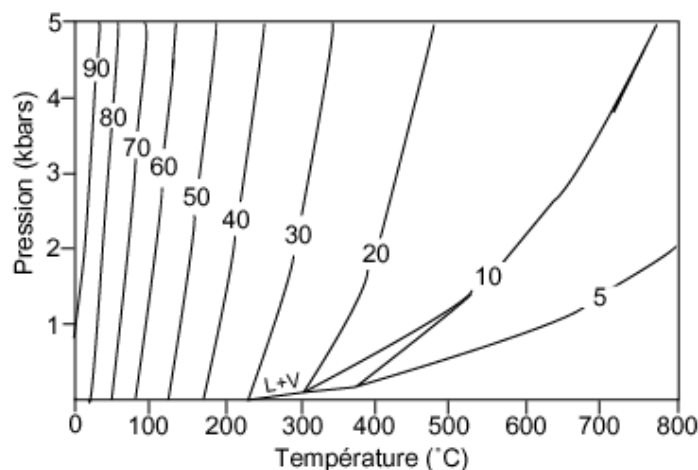
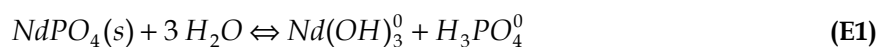


Figure II-16 : Évolution de la constante diélectrique de l'eau (ϵ_{water}) en fonction de la température et de la pression (Helgeson et Kirkham, 1974).

Prenant en compte la composition initiale de la solution et les données de la littérature, trois espèces neutres peuvent être présentes : $Nd(OH)_3^0$ (Lee et Byrne, 1991), $NdCl_3^0$ (Haas *et al.*, 1995) et $NdPO_4^0$ (Mayer et Schwartz, 1950 ; Lee et Byrne, 1991). Or, nous avons montré que les complexes aqueux de chlorures de néodyme peuvent être négligés dans nos expériences. Par conséquent, les possibles complexes aqueux de néodyme peuvent être soit sous forme hydroxylée, soit sous forme phosphatée, selon les deux réactions suivantes :



ou



Pour discriminer ces deux possibles espèces, des expériences ont été conduites à 650°C et 2000 bars dans le système $(H_2O-NaCl \pm HCl \pm NaOH \pm H_3PO_4)$, en faisant varier la concentration en acide phosphorique tout en gardant le pH et la force ionique constants (pH = 4 et $I = 0.06 \text{ mol.kg}^{-1}$).

Système $H_2O-NaCl \pm HCl \pm NaOH \pm H_3PO_4$

Comme pour le système $(H_2O-NaCl \pm HCl \pm NaOH)$, des calculs préliminaires sont effectués afin de déterminer les conditions expérimentales. Dans le système $(H_2O-NaCl \pm HCl \pm NaOH \pm H_3PO_4)$, les

espèces présentes en solution sont les suivantes : NaCl^0 , Na^+ , Cl^- , NaOH^0 , OH^- , HCl^0 , H^+ , H_3PO_4^0 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$, $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$ et $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7^0$. Les différentes espèces sont reliées entre-elles par des équations non linéaires de dissociation (équations en log) et par des équations linéaires de conservation de la masse et d'électroneutralité. Concernant les espèces phosphatées, nous verrons qu'un problème important provient du choix des espèces ainsi que du choix de la base de données thermodynamiques à prendre en considération (Shock et Helgeson, 1988 et/ou Shock *et al.*, 1997). Dans un premier temps, nos conditions expérimentales (pH, I , mCl, mNa, mP) sont estimées sans tenir compte de la concentration en néodyme et en phosphore provenant de la dissolution de la monazite. A 650°C et 2000 bars, les variations de la force ionique et de la chlorinité en fonction du pH pour mNa = 0.2 mol.kg⁻¹, représentées sur les **Figures II-17 et II-18**, sont calculées de trois façons:

1. utilisation des espèces H_3PO_4^0 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$ et $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ provenant de Shock et Helgeson (1988). Les figures associées sont appelées SHO88 (**Tableau II-7**).

Tableau II-7 : Constantes d'équilibre à 650 °C et 2000 bars calculées à partir de la base de données de Shock et Helgeson (1988) (SHO88).

| | Réactions | log K |
|-----------------------------------|--|---------|
| R1 | $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- = \text{NaCl}^0$ | 2.340 |
| R2 | $\text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{NaOH}^0$ | 1.167 |
| R3 | $\text{Cl}^- + \text{H}^+ = \text{HCl}^0$ | 4.603 |
| R4 | $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ | 11.204 |
| R5 | $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}_3\text{PO}_4^0$ | 5.904 |
| R6 | $2 \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} = \text{H}_3\text{PO}_4^0$ | 16.530 |
| R7 | $3 \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{H}_3\text{PO}_4^0$ | 31.195 |
| R8 | $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^- = \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{PO}_4^0 + 2 \text{H}^+$ | -27.988 |
| R9 | $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} = \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{PO}_4^0 + \text{H}^+$ | -21.193 |
| R10 | $\text{pH} = -\log \text{mH}^+$ | |
| Conservation de la matière | | |
| R11 | $\text{mNa} = \text{mNaOH}^0 + \text{mNa}^+ + \text{mNaCl}^0 = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$ | |
| R12 | $\text{mP} = 2\text{mH}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{mH}_3\text{P}_2\text{O}_7^- + \text{mPO}_4^{3-} + \text{mHPO}_4^{2-} + \text{mH}_2\text{PO}_4^- + \text{mH}_3\text{PO}_4^0$ | |
| Electroneutralité | | |
| R13 | $\text{mCl}^- + \text{mOH}^- + 2\text{mH}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} + \text{mH}_3\text{P}_2\text{O}_7^- + 3\text{mPO}_4^{3-} + 2\text{mHPO}_4^{2-} + \text{mH}_2\text{PO}_4^- = \text{mH}^+ + \text{mNa}^+$ | |

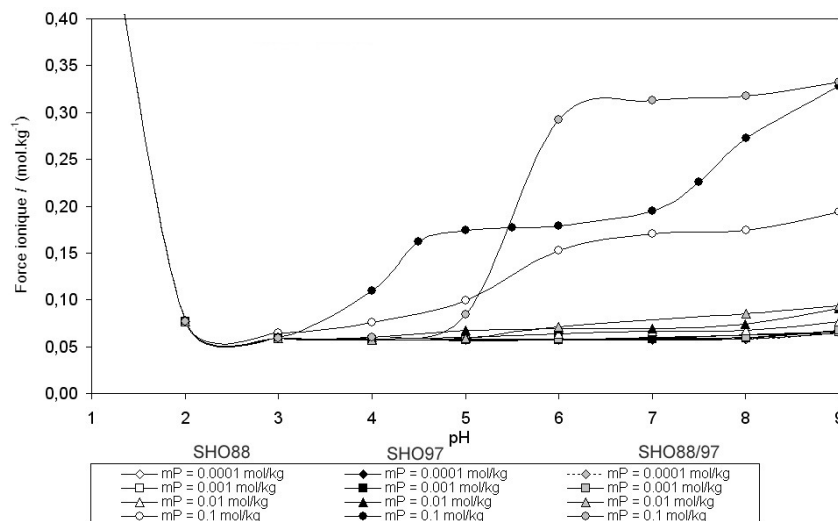
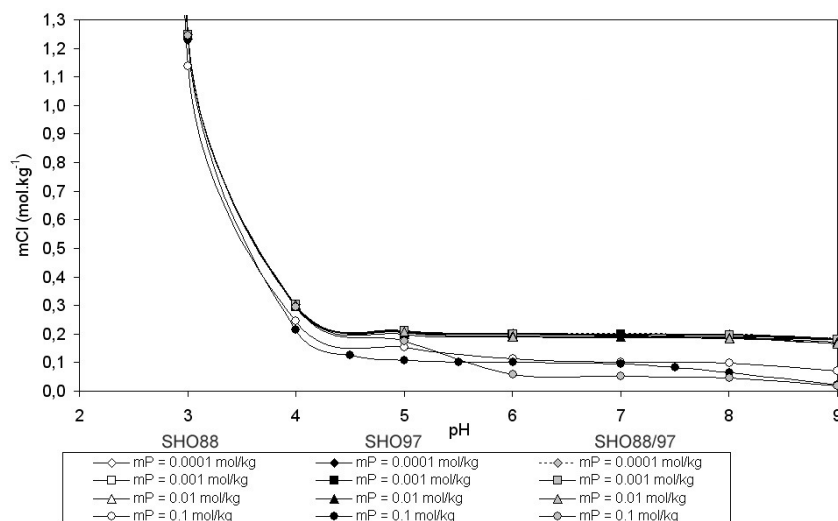
2. prise en compte des espèces H_3PO_4^0 , H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} issues de Shock et Helgeson (1988), des espèces PO_4^{3-} , $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$ et $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ déjà présentes dans la base de données de Shock et Helgeson (1988) mais avec des paramètres H.K.F. modifiés par Shock *et al.* (1997) et des nouvelles espèces $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7^0$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ajoutées dans Shock *et al.* (1997). Les figures associées sont appelées SHO97 (**Tableau II-8**).

3. enfin utilisation des espèces H_3PO_4^0 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$ et $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ provenant de Shock et Helgeson (1988) et des nouvelles espèces $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7^0$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ajoutées dans Shock *et al.* (1997). Les figures associées sont appelées SHO88/97 (**Tableau II-8**).

La distinction entre ces trois jeux de données thermodynamiques se révélera importante lors de l'interprétation de nos résultats en termes de spéciation.

Tableau II-8 : Constantes d'équilibre à 650 °C et 2000 bars calculées à partir des bases de données SHO97 et SHO88/97.

| 650 °C et 2000 bars | | log K | |
|----------------------------|---|--------|----------|
| Réactions | | SHO97 | SHO88/97 |
| R1 | $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- = \text{NaCl}^\circ$ | 2.340 | 2.340 |
| R2 | $\text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{NaOH}^\circ$ | 1.167 | 1.167 |
| R3 | $\text{Cl}^- + \text{H}^+ = \text{HCl}^\circ$ | 4.603 | 4.603 |
| R4 | $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ | 11.204 | 11.204 |
| R5 | $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}_3\text{PO}_4^\circ$ | 5.904 | 5.904 |
| R6 | $2 \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} = \text{H}_3\text{PO}_4^\circ$ | 16.530 | 16.530 |
| R7 | $3 \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{H}_3\text{PO}_4^\circ$ | 31.844 | 31.195 |
| R8 | $2 \text{H}_3\text{PO}_4^\circ = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7^\circ + \text{H}_2\text{O}$ | 2.186 | 2.186 |
| R9 | $\text{H}^+ + \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^- = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7^\circ$ | 4.878 | 5.392 |
| R10 | $2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7^\circ$ | 9.593 | 12.187 |
| R11 | $3 \text{H}^+ + \text{HP}_2\text{O}_7^{3-} = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7^\circ$ | 19.651 | 19.651 |
| R12 | $4 \text{H}^+ + \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7^\circ$ | 36.353 | 36.353 |
| R13 | $\text{pH} = -\log \text{mH}^+$ | | |
| Conservation de la matière | | | |
| R14 | $\text{mNa} = \text{mNaOH}^\circ + \text{mNa}^+ + \text{mNaCl}^\circ = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$ | | |
| R15 | $\text{mP} = 2\text{mP}_2\text{O}_7^{4-} + 2\text{mHP}_2\text{O}_7^{3-} + 2\text{mH}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{mH}_3\text{P}_2\text{O}_7^- + 2\text{mH}_4\text{P}_2\text{O}_7^\circ + \text{mPO}_4^{3-} + \text{mHPO}_4^{2-} + \text{mH}_2\text{PO}_4^- + \text{mH}_3\text{PO}_4^\circ$ | | |
| Electroneutralité | | | |
| R16 | $\text{mCl}^- + \text{mOH}^- + 4\text{mP}_2\text{O}_7^{4-} + 3\text{mHP}_2\text{O}_7^{3-} + 2\text{mH}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} + \text{mH}_3\text{P}_2\text{O}_7^- + 3\text{mPO}_4^{3-} + 2\text{mHPO}_4^{2-} + \text{mH}_2\text{PO}_4^- = \text{mH}^+ + \text{mNa}^+$ | | |

**Figure II-17** : Évolution de la force ionique (I) en fonction du pH à $\text{mNa} = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$ et mP constantes, à 650°C et 2000 bars.**Figure II-18** : Évolution de la chlorinité (mCl) en fonction du pH à $\text{mNa} = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$ et mP constantes, à 650°C et 2000 bars.

D'après les résultats des calculs présentés sur les **Figures II-17 et II-18**, la force ionique et la chlorinité sont quasi-constantes pour des molalités en phosphore (mP) inférieures ou égales à 0.01 mol.kg^{-1} , quelque soit le jeu de données thermodynamiques utilisé. Les nouvelles expériences sont donc réalisées à $m\text{Na} = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$ et $\text{pH} = 4$. Les résultats de ces expériences, réalisées par dilution isotopique, sont présentés sur la **Figure II-19**.

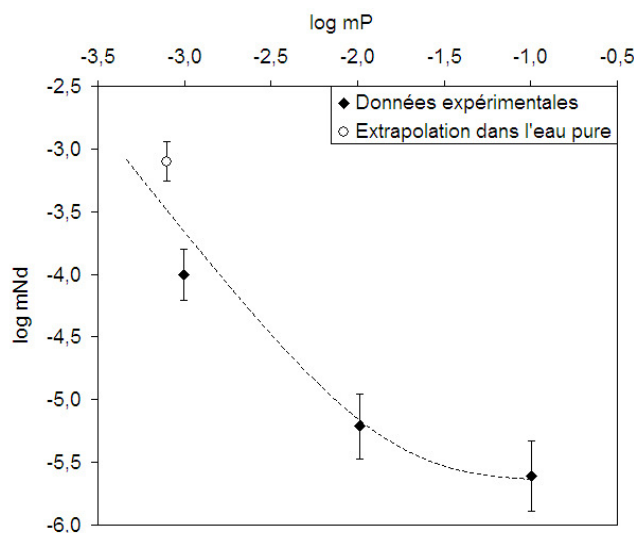
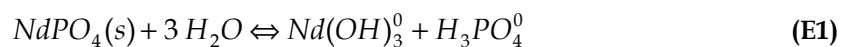


Figure II-19: Mesures de solubilité de $\text{NdPO}_4(s)$, à 650°C et 2000 bars , en fonction de la molalité en phosphore (mP), dans $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{HCl}$ ($\text{pH} = 4$, $m\text{Na} = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$ et $I = 0.06 \text{ mol.kg}^{-1}$), obtenues par dilution isotopique.

L'augmentation de la concentration en acide phosphorique coïncide avec une forte diminution de la concentration en néodyme en solution et donc de la solubilité de la monazite. Ces expériences montrent clairement que le phosphore et le néodyme ne sont pas liés dans la même espèce aqueuse et que la solubilité de la monazite doit être contrôlée par des espèces hydroxylées. Si l'espèce dominante à 650°C et 2000 bars est l'espèce neutre hydroxylée $\text{Nd}(\text{OH})_3^0$, la solubilité de la monazite aux températures et pressions élevées doit être correctement décrite par la réaction suivante :



Détermination du produit de solubilité et modélisation des résultats expérimentaux

La constante d'équilibre de la réaction E1 peut s'écrire de la manière suivante :

$$K(\text{E1}) = \frac{a_{\text{Nd}(\text{OH})_3^0} a_{\text{H}_3\text{PO}_4^0}}{a_{\text{NdPO}_4(s)} a_{\text{H}_2\text{O}^3}} \quad \text{avec } a \text{ l'activité (ou concentration effective) telle que } a = \gamma m \text{ (avec } \gamma \text{ le}$$

coefficient d'activité et m la molalité).

Par définition, les activités d'un solide et de l'eau pure sont égales à 1 : $a_{\text{NdPO}_4(s)} = a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$

D'autre part, l'activité des espèces neutres est égale à la molalité (m) comme le coefficient d'activité

$$\gamma \text{ tend vers } 1: \lim_{\gamma \rightarrow 1} a_{(NdOH)_3^0} = m_{Nd(OH)_3^0} \text{ et } \lim_{\gamma \rightarrow 1} a_{H_3PO_4^0} = m_{H_3PO_4^0}.$$

L'expression de la constante d'équilibre peut donc se réduire à : $K(E1) = m_{Nd(OH)_3^0} \cdot m_{H_3PO_4^0}$.

La concentration en phosphore provenant de la dissolution de la monazite est directement égale à celle en néodyme (dans l'hypothèse d'une dissolution congruente), d'où : $m_{Nd(OH)_3^0} = m_{Nd_{mesuré}} = mP$.

A condition de connaître la spéciation du phosphore, la constante d'équilibre de la réaction E1 peut être dérivée des mesures de solubilité de la monazite. En effet, si $\%H_3PO_4^0$ représente le pourcentage de l'espèce $H_3PO_4^0$ dans la distribution des espèces phosphatées, on a : $m_{H_3PO_4^0} = mP \cdot \%H_3PO_4^0$.

Or, si la solubilité est congruente ($mP = m_{Nd_{mesurée}}$), et donc : $m_{H_3PO_4^0} = m_{Nd_{mesurée}} \cdot \%H_3PO_4^0$.

$$\text{d'où } K(E1) = m_{Nd(OH)_3^0} \cdot m_{H_3PO_4^0} = m_{Nd_{mesurée}} \cdot m_{H_3PO_4^0} = m_{Nd_{mesurée}}^2 \cdot \%H_3PO_4^0.$$

Pour dériver les constantes d'équilibre, il faut donc évaluer le mieux possible la variable $\%H_3PO_4^0$, c'est-à-dire connaître la spéciation du phosphore.

❖ Spéciation du phosphore

Un maximum de neuf espèces phosphatées est répertorié dans les bases de données thermodynamiques, soit quatre espèces dites *classiques* $H_3PO_4^0$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} et cinq espèces *polyphosphatées* $H_3P_2O_7^-$, $H_2P_2O_7^{2-}$, $H_4P_2O_7^0$, $HP_2O_7^{3-}$ et $P_2O_7^{4-}$. Shock et Helgeson (1988) déterminent les paramètres H.K.F. pour les espèces $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $H_3P_2O_7^-$ et $H_2P_2O_7^{2-}$ et Shock *et al.* (1989) pour l'espèce $H_3PO_4^0$. Shock *et al.* (1997) reprennent les paramètres H.K.F. des espèces $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} issus de Shock et Helgeson (1988) et ceux de $H_3PO_4^0$ issus de Shock *et al.* (1989), modifient les paramètres H.K.F. des espèces PO_4^{3-} , $H_3P_2O_7^-$ et $H_2P_2O_7^{2-}$ de Shock et Helgeson (1988) et introduisent les paramètres H.K.F. des nouvelles espèces $H_4P_2O_7^0$, $HP_2O_7^{3-}$ et $P_2O_7^{4-}$. Soulignons que la source des données thermodynamiques servant de base à l'ensemble de ces articles est toujours la même, à savoir Wagman *et al.* (1982). Seule l'utilisation de différentes méthodes de corrélation justifie la révision des paramètres H.K.F. faite par Shock *et al.* (1997) pour certaines des espèces phosphatées.

A pression et température constantes, la spéciation du phosphore dépend du pH et de la teneur en phosphore. La **Figure II-20** présente la spéciation du phosphore (en pourcentage d'espèces) calculée à 650°C et 2000 bars, à l'aide des données thermodynamiques de Shock *et al.* (1997).

Le calcul est mené pour $mNa = 0.4 \text{ mol.kg}^{-1}$ correspondant à nos conditions expérimentales et pour $mP = 10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ correspondant à la teneur moyenne en néodyme mesurée dans nos expériences (**Figure II-15**).

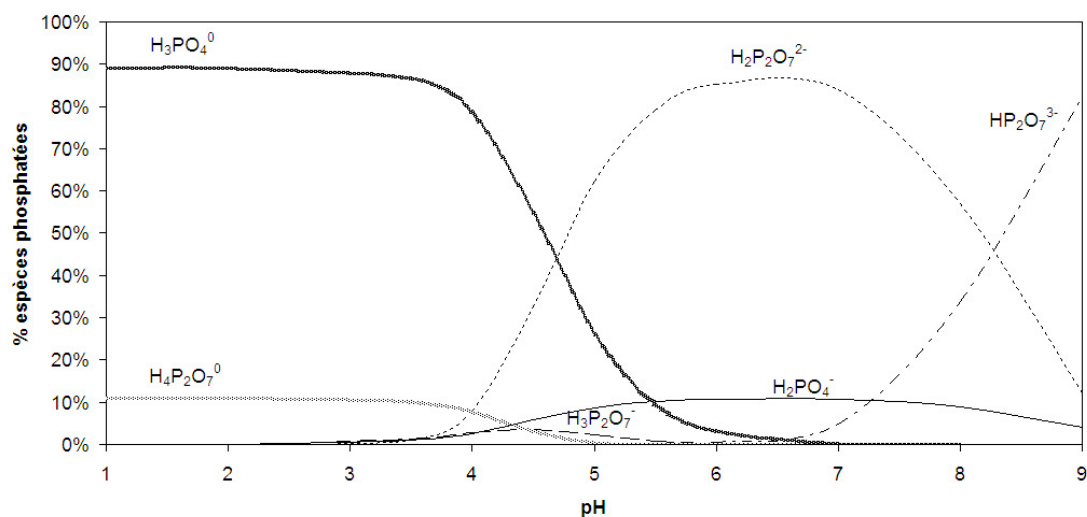


Figure II-20 : Spéciation du phosphore, à 650°C et 2000 bars, pour $mP = 0.001 \text{ mol.kg}^{-1}$ et $mNa = 0.4 \text{ mol.kg}^{-1}$, en utilisant la base de données SHO97 (Shock *et al.*, 1997).

Sur la **Figure II-20**, l'espèce $H_3PO_4^0$ domine pour les pH acides, alors que la distribution des espèces phosphatées devient beaucoup plus complexe pour les pH voisins de la neutralité ou basique. L'espèce $H_2P_2O_7^{2-}$ est, dans ce calcul, dominante pour les pH proches de la neutralité. La prédominance d'une telle espèce fortement chargée ne semble pas trop réaliste à la température élevée de 650°C du fait de la faible valeur de la constante diélectrique de l'eau (**Figure II-16**).

La **Figure II-21** montre que l'augmentation de la teneur en phosphore induit la dominance de l'espèce $H_4P_2O_7^0$ sur l'espèce $H_3PO_4^0$ pour les pH acides, mais ne modifie pas sensiblement la spéciation pour les pH plus élevés.

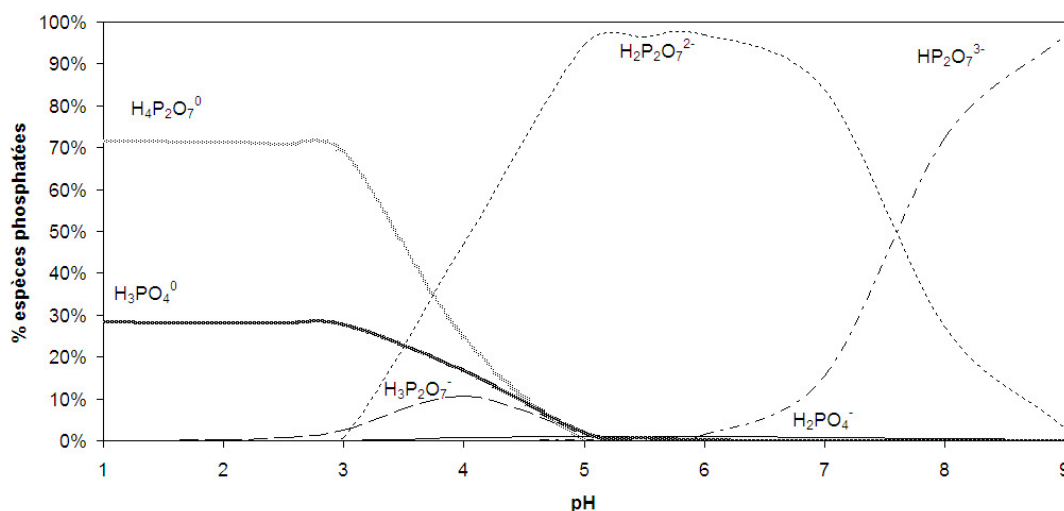
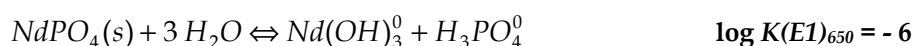


Figure II-21 : Spéciation du phosphore, à 650°C et 2000 bars, pour $mP = 0.1 \text{ mol.kg}^{-1}$ et $mNa = 0.4 \text{ mol.kg}^{-1}$, en utilisant la base de données SHO97 (Shock *et al.*, 1997).

Les valeurs du $\log K$ de la réaction E1 n'ont été dérivées qu'à partir des mesures correspondantes au pH les plus acides ($\text{pH} < 4$). En effet, c'est dans cette gamme de pH que le poids de l'erreur liée à l'incertitude sur la valeur du pourcentage de H_3PO_4^0 est le plus faible, ce qui implique aussi que l'incertitude éventuelle sur la valeur du $\log K$ dérivée est la plus faible, H_3PO_4^0 étant largement dominant. A partir de la **Figure II-20**, on détermine un pourcentage en H_3PO_4^0 de 87 % pour un pH de 3.5.

$$K(E1) = m\text{Nd}_{\text{mesurée}}^2 \cdot \% \text{H}_3\text{PO}_4^0$$

Application numérique : $K(E1)_{650} = (0.001089)^2 \times 0.8666 = 1.03 \times 10^{-6}$, d'où $\log K(E1)_{650} = -6$.



Grâce à cette constante d'équilibre $K(E1)_{650}$, nous pouvons à présent calculer la solubilité de la monazite à 650°C et 2000 bars sur l'ensemble de la gamme de pH afin de modéliser l'ensemble de nos expériences. Pour réaliser ce calcul dont les résultats sont présentés sur la **Figure II-22**, la base de données thermodynamique sur les espèces phosphatées utilisée est celle de SHO97 (voir **Tableau II-9** pour l'ensemble des constantes thermodynamiques utilisées).

Tableau II-9 : Constantes d'équilibre à 650 °C et 2000 bars calculées à partir de la base de données SHO97 (Shock *et al.*, 1997).

| Réactions | $\log K$ |
|---|----------|
| R1 $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- = \text{NaCl}^0$ | 2.340 |
| R2 $\text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{NaOH}^0$ | 1.167 |
| R3 $\text{Cl}^- + \text{H}^+ = \text{HCl}^0$ | 4.603 |
| R4 $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ | 11.204 |
| R5 $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}_3\text{PO}_4^0$ | 5.904 |
| R6 $2 \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} = \text{H}_3\text{PO}_4^0$ | 16.53 |
| R7 $3 \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{H}_3\text{PO}_4^0$ | 31.844 |
| R8 $2 \text{H}_3\text{PO}_4^0 = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7^0 + \text{H}_2\text{O}$ | 2.186 |
| R9 $\text{H}^+ + \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^- = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7^0$ | 4.878 |
| R10 $2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7^0$ | 9.593 |
| R11 $3 \text{H}^+ + \text{HP}_2\text{O}_7^{3-} = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7^0$ | 19.651 |
| R12 $4 \text{H}^+ + \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7^0$ | 36.353 |
| R13 $\text{H}_3\text{PO}_4^0 + \text{Nd}(\text{OH})_3^0 = \text{NdPO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ | 6.000 |
| R14 $\text{pH} = -\log \text{mH}^+$ | |
| Conservation de la matière | |
| R15 $\text{mNa} = \text{mNaOH}^0 + \text{mNa}^+ + \text{mNaCl} = 0.4 \text{ mol.kg}^{-1}$ | |
| R16 $\text{mNd}(\text{OH})_3^0 = 2\text{mP}_2\text{O}_7^{4-} + 2\text{mHP}_2\text{O}_7^{3-} + 2\text{mH}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{mH}_3\text{P}_2\text{O}_7^- + 2\text{mH}_4\text{P}_2\text{O}_7^0 + \text{mPO}_4^{3-} + \text{mHPO}_4^{2-} + \text{mH}_2\text{PO}_4^- + \text{mH}_3\text{PO}_4^0$ | |
| Electroneutralité | |
| R17 $\text{mCl}^- + \text{mOH}^- + 4\text{mP}_2\text{O}_7^{4-} + 3\text{mHP}_2\text{O}_7^{3-} + 2\text{mH}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} + \text{mH}_3\text{P}_2\text{O}_7^- + 3\text{mPO}_4^{3-} + 2\text{mHPO}_4^{2-} + \text{mH}_2\text{PO}_4^- = \text{mH}^+ + \text{mNa}^+$ | |

La **Figure II-22** montre que si le calcul parvient bien sûr à reproduire nos résultats expérimentaux en milieu acide, il surestime en revanche fortement la solubilité de la monazite en milieu basique. On remarque aussi que la présence d'une seule espèce neutre $\text{Nd}(\text{OH})_3^0$ ne se traduit pas uniquement par une droite horizontale comme c'est classiquement le cas dans des systèmes simples, où la pente des droites ajustant la solubilité mesurée est indicatrice de la charge de l'espèce

dominante. En fait, l'examen de la réaction E1 montre que la solubilité de la monazite doit augmenter si l'activité de l'espèce $H_3PO_4^0$ diminue.

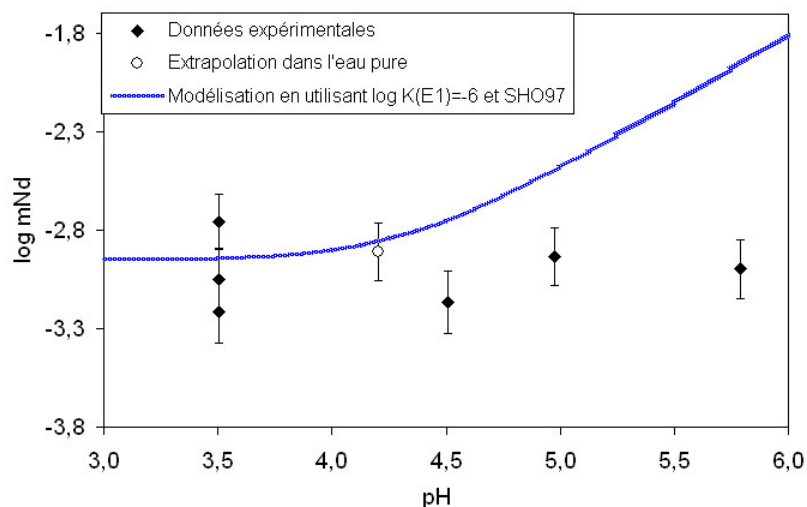


Figure II-22: Comparaison entre les mesures et le calcul de solubilité de $NdPO_4(s)$, à 650°C-2000 bars, dans H_2O - $NaCl$ - HCl ($mNa = 0.4 \text{ mol.kg}^{-1}$ et $I = 0.1 \text{ mol.kg}^{-1}$), à l'aide de $Nd(OH)_3^0$ [$\log K(E1)_{650} = -6$] et les données sur les espèces phosphatées de SHO97 (Tableau II-9).

Sur la **Figure II-23**, l'activité de $H_3PO_4^0$ diminue fortement en milieu basique ce qui explique l'augmentation de la solubilité calculée de la monazite dans la **Figure II-22**.

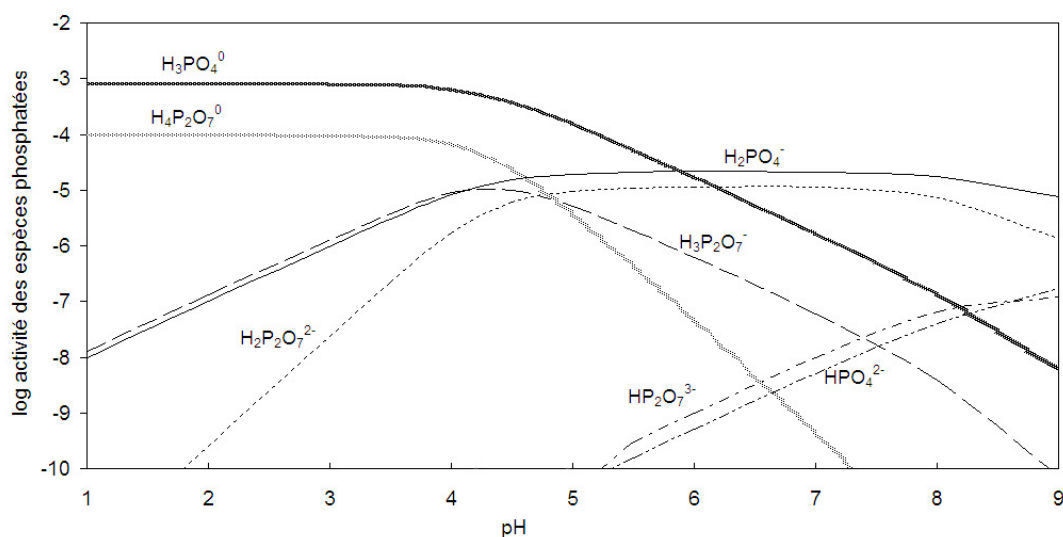


Figure II-23 : Évolution logarithmique des activités des espèces phosphatées en fonction du pH, à 650°C et 2000 bars, pour $mP = 0.001 \text{ mol.kg}^{-1}$ et $mNa = 0.4 \text{ mol.kg}^{-1}$, en utilisant la base de données de SHO97 (Shock *et al.*, 1997).

Un désaccord apparaît donc entre nos données expérimentales et leur modélisation à l'aide d'une espèce neutre [$Nd(OH)_3^0$] (**Figure II-22**). A ce stade, deux hypothèses peuvent être émises :

1. le jeu de données thermodynamiques sur les espèces phosphatées à haute température et haute pression révisées par Shock *et al.* (1997) est inadéquat.
2. nous n'avons pas affaire à une espèce neutre hydroxylée, mais à une espèce chargée hydroxylée, $Nd(OH)_2^+$.

❖ Influence de la spéciation du phosphore

Afin de tester la première hypothèse, la spéciation du phosphore en solution est calculée de nouveau dans les mêmes conditions que précédemment (650°C et 2000 bars, $mNa = 0.4 \text{ mol.kg}^{-1}$, $mP = 0.001 \text{ mol.kg}^{-1}$, **Figure II-20**) en utilisant uniquement les espèces phosphatées et les valeurs thermodynamiques données par Shock et Helgeson (1988) et Shock *et al.* (1989). La spéciation calculée avec cette nouvelle base de données (SHO88) est présentée sur la **Figure II-24**.

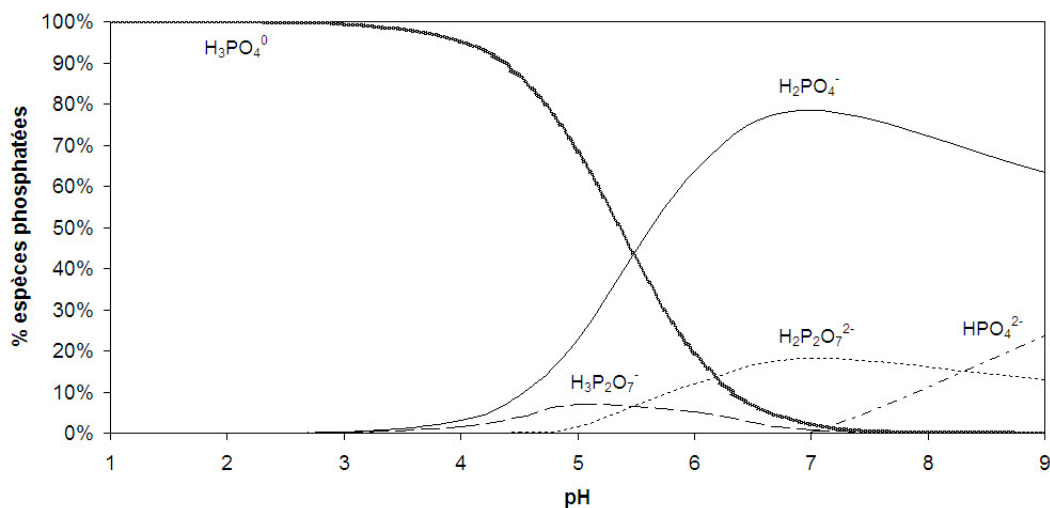


Figure II-24: Spéciation du phosphore, à 650°C et 2000 bars, pour $mP = 0.001 \text{ mol.kg}^{-1}$ et $mNa = 0.4 \text{ mol.kg}^{-1}$, en utilisant la base de données SHO88 (Shock et Helgeson, 1988).

La spéciation du phosphore est radicalement différente pour des pH neutre à basique selon la base de donnée utilisée (SHO88, **Figure II-24** ; SHO97, **Figure II-20**). Les modifications introduites par Shock *et al.* (1997) sont de deux ordres : d'une part, ajout de nouvelles espèces phosphatées et d'autre part, modification des paramètres H.K.F. pour certaines espèces. La comparaison de ces deux figures montre que les modifications apportées en 1997 changent profondément la spéciation à haute température, en favorisant les espèces polyphosphatées à pH basique (surtout $H_2P_2O_7^{2-}$) et en réduisant d'une unité logarithmique la prévalence de $H_3PO_4^0$ sur les autres espèces à pH acide. Cependant, les calculs montrent qu'en utilisant la base de données de SHO88, nos résultats expérimentaux peuvent cette fois-ci être reproduits avec l'espèce $Nd(OH)_3^0$ sur l'ensemble de la gamme de pH étudiée en ajustant un $\log K(E1)_{650} = -6.3$ (**Figure II-25** et **Tableau II-10**). A titre de comparaison, nous avons également reporté en pointillé la solubilité prédite en utilisant le même $\log K(E1)_{650} = -6.3$ et les données de Shock *et al.* (1997) pour les espèces phosphatées (**Tableau II-11**).

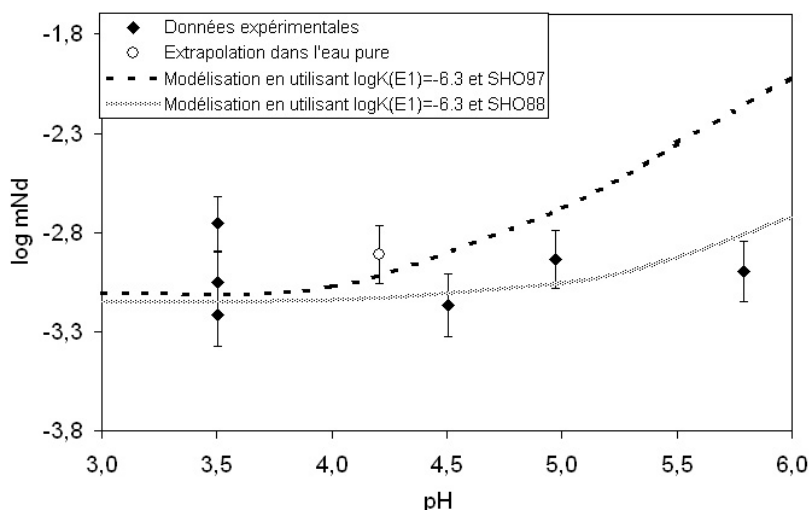


Figure II-25 : Comparaison entre les mesures et les calculs de solubilité de $NdPO_4(s)$, à 650°C et 2000 bars, dans $H_2O-NaCl-HCl$ ($mNa = 0.4 \text{ mol.kg}^{-1}$ et $I = 0.1 \text{ mol.kg}^{-1}$), à l'aide de l'espèce $Nd(OH)_3^\circ$ [$\log K(E1)_{650} = -6.3$] et les données sur les espèces phosphatées de SHO88 (Tableau II-10) et de SHO97 (Tableau II-11).

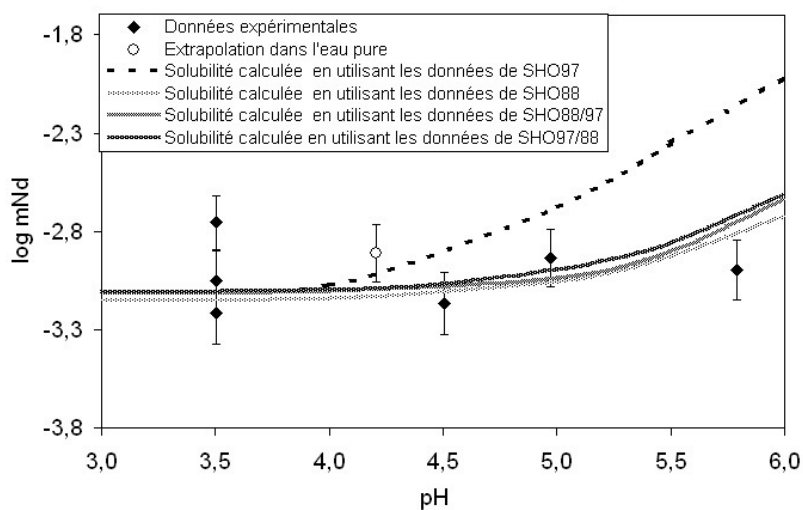
Tableau II-10 : Constantes d'équilibre à 650°C et 2000 bars calculées à partir de la base de données SHO88 (Shock et Helgeson, 1988).

| Réactions | | log K |
|-----------------------------------|---|---------|
| R1 | $Na^+ + Cl^- = NaCl^\circ$ | 2.340 |
| R2 | $Na^+ + OH^- = NaOH^\circ$ | 1.167 |
| R3 | $Cl^- + H^+ = HCl^\circ$ | 4.603 |
| R4 | $OH^- + H^+ = H_2O$ | 11.204 |
| R5 | $H^+ + H_2PO_4^- = H_3PO_4^\circ$ | 5.904 |
| R6 | $2 H^+ + HPO_4^{2-} = H_3PO_4^\circ$ | 16.530 |
| R7 | $3 H^+ + PO_4^{3-} = H_3PO_4^\circ$ | 31.195 |
| R8 | $H_3P_2O_7^- = PO_4^{3-} + H_3PO_4^\circ + 2 H^+$ | -27.988 |
| R9 | $H_2P_2O_7^{2-} = PO_4^{3-} + H_3PO_4^\circ + H^+$ | -21.193 |
| R10 | $H_3PO_4^\circ + Nd(OH)_3^\circ = NdPO_4 + 3 H_2O$ | 6.300 |
| R11 | $pH = -\log mH^+$ | |
| Conservation de la matière | | |
| R12 | $mNa = mNaOH^\circ + mNa^+ + mNaCl^\circ = 0.4 \text{ mol.kg}^{-1}$ | |
| R13 | $mNd(OH)_3^\circ = 2mH_2P_2O_7^{2-} + 2mH_3P_2O_7^- + mPO_4^{3-} + mHPO_4^{2-} + mH_2PO_4^- + mH_3PO_4^\circ$ | |
| Electroneutralité | | |
| R14 | $mCl^- + mOH^- + 2mH_2P_2O_7^{2-} + mH_3P_2O_7^- + 3mPO_4^{3-} + 2mHPO_4^{2-} + mH_2PO_4^- = mH^+ + mNa^+$ | |

Le choix des données thermodynamiques des espèces phosphatées à haute température est donc crucial pour l'interprétation de nos résultats. Afin de cerner le ou les paramètres critiques dans ces deux modélisations, la solubilité de la monazite est calculée avec deux autres jeux de données thermodynamiques qui représentent des « mélanges » des bases de 88/89 et de 97. Le jeu SHO88-97 est constitué de l'ensemble des données de SHO88 (Shock et Helgeson, 1988 et Shock *et al.*, 1989) auquel on a seulement ajouté les nouvelles espèces polyphosphatées de Shock *et al.* (1997). La **Figure II-26** montre la modélisation de la solubilité de la monazite avec ce nouveau jeu de données, et la **Figure II-27** montre la spéciation du phosphore associée. Le deuxième jeu de données, SHO97-88, reprend l'ensemble des espèces phosphatées de Shock *et al.* (1997) à l'exception de $H_2P_2O_7^{2-}$ dont les anciennes données de Shock et Helgeson (1988) sont conservées. Le résultat de cette modélisation est visible sur la **Figure II-26**.

Tableau II-11 : Constantes d'équilibre à 650 °C et 2000 bars calculées à partir de la base de données SHO97 (Shock *et al.*, 1997) et SHO88/97.

| Réactions | log K | |
|---|--------|----------|
| | SHO97 | SHO88/97 |
| R1 $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- = \text{NaCl}^\circ$ | 2.340 | 2.340 |
| R2 $\text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{NaOH}^\circ$ | 1.167 | 1.167 |
| R3 $\text{Cl}^- + \text{H}^+ = \text{HCl}^\circ$ | 4.603 | 4.603 |
| R4 $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ | 11.204 | 11.204 |
| R5 $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}_3\text{PO}_4^\circ$ | 5.904 | 5.904 |
| R6 $2 \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} = \text{H}_3\text{PO}_4^\circ$ | 16.530 | 16.530 |
| R7 $3 \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{H}_3\text{PO}_4^\circ$ | 31.844 | 31.195 |
| R8 $2 \text{H}_3\text{PO}_4^\circ = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7^\circ + \text{H}_2\text{O}$ | 2.186 | 2.186 |
| R9 $\text{H}^+ + \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^- = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7^\circ$ | 4.878 | 5.392 |
| R10 $2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7^\circ$ | 9.593 | 12.187 |
| R11 $3 \text{H}^+ + \text{HP}_2\text{O}_7^{3-} = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7^\circ$ | 19.651 | 19.651 |
| R12 $4 \text{H}^+ + \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7^\circ$ | 36.353 | 36.353 |
| R13 $\text{H}_3\text{PO}_4^\circ + \text{Nd}(\text{OH})_3 = \text{NdPO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ | 6.300 | 6.300 |
| R14 $\text{pH} = -\log \text{mH}^+$ | | |
| Conservation de la matière | | |
| R15 $\text{mNa} = \text{mNaOH}^\circ + \text{mNa}^+ + \text{mNaCl}^\circ = 0.4 \text{ mol.kg}^{-1}$ | | |
| R16 $\text{mNd}(\text{OH})_3 = 2\text{mP}_2\text{O}_7^{4-} + 2\text{mHP}_2\text{O}_7^{3-} + 2\text{mH}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{mH}_3\text{P}_2\text{O}_7^- + 2\text{mH}_4\text{P}_2\text{O}_7^\circ + \text{mPO}_4^{3-} + \text{mHPO}_4^{2-} + \text{mH}_2\text{PO}_4^- + \text{mH}_3\text{PO}_4^\circ$ | | |
| Electroneutralité | | |
| R17 $\text{mCl}^- + \text{mOH}^- + 4\text{mP}_2\text{O}_7^{4-} + 3\text{mHP}_2\text{O}_7^{3-} + 2\text{mH}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} + \text{mH}_3\text{P}_2\text{O}_7^- + 3\text{mPO}_4^{3-} + 2\text{mHPO}_4^{2-} + \text{mH}_2\text{PO}_4^- = \text{mH}^+ + \text{mNa}^+$ | | |

**Figure II-26** : Comparaison entre les mesures et les calculs de solubilité de $\text{NdPO}_4(s)$, à 650 °C et 2000 bars, dans $\text{H}_2\text{O-NaCl-HCl}$ ($\text{mNa} = 0.4 \text{ mol.kg}^{-1}$ et $I = 0.1 \text{ mol.kg}^{-1}$), à l'aide de l'espèce $\text{Nd}(\text{OH})_3^\circ$ [$\log K(E1)_{650} = -6.3$] et les données sur les espèces phosphatées de SHO97 (Tableau II-11), de SHO88 (Tableau II-10), de SHO88/97 (Tableau II-11) et de SHO97/88.

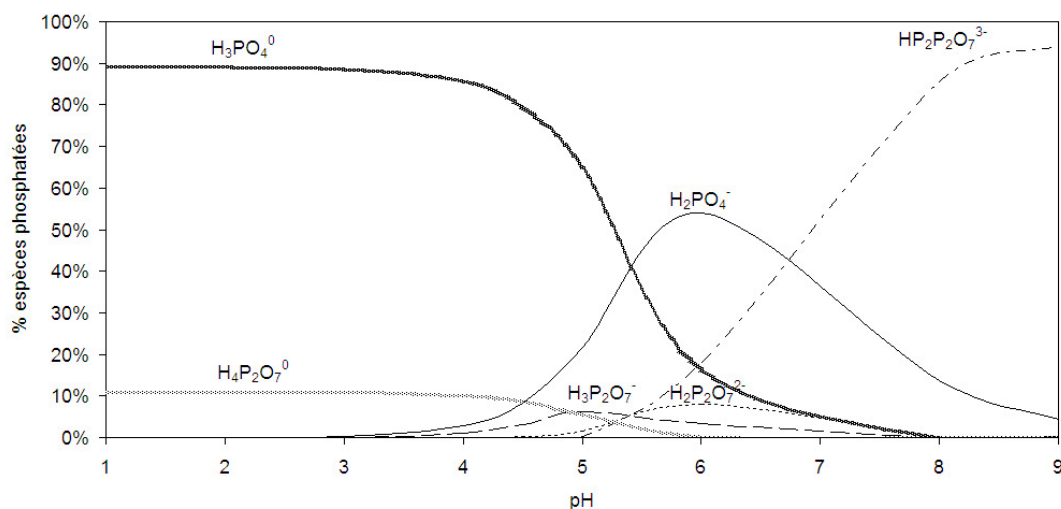


Figure II-27 : Spéciation du phosphore, à 650°C et 2000 bars, pour $mP = 0.001 \text{ mol.kg}^{-1}$ et $mNa = 0.4 \text{ mol.kg}^{-1}$, en utilisant la base de données SHO88/97.

Les calculs de solubilité de la monazite en fonction du pH réalisés avec ces deux nouveaux jeux de données thermodynamiques montrent des résultats similaires et très proches de ceux donnés par la seule utilisation de SHO88 (**Figure II-25**). Ceci implique que l'introduction par Shock *et al.* (1997) de nouvelles espèces polyphosphatées n'est pas cruciale dans nos conditions expérimentales et que seule la révision des paramètres H.K.F. de l'espèce $H_2P_2O_7^{2-}$ est critique. Notons que la détermination d'une partie des grandeurs thermodynamiques de cette espèce s'appuie sur une corrélation faiblement assurée (**Figure II-28**).

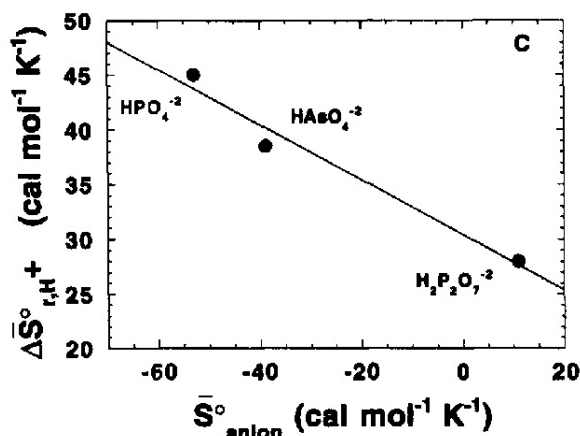


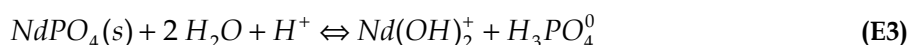
Figure II-28 : Corrélation de l'entropie molaire partielle standard d'association pour les réactions de protonation à 25°C et 1 bar en fonction des valeurs de S° des anions auxquels sont ajoutés le proton (*figure 26* tirée de l'article de Shock *et al.*, 1997).

Les solubilités calculées à l'aide des données thermodynamiques sur les espèces phosphatées de SHO88, SHO88-97 ou SHO97-88 reproduisent correctement nos données expérimentales (**Figure II-26**). L'espèce neutre hydroxylée $Nd(OH)_3^0$ pourrait donc être l'espèce dominante aux températures et

pressions élevées, mais cela implique que les meilleures données thermodynamiques pour l'espèce $H_2P_2O_7^{2-}$ soient celles issues de Shock et Helgeson (1988).

❖ Possibilité d'une espèce hydroxylée chargée du type $Nd(OH)_2^+$

Le désaccord entre nos données expérimentales et leur modélisation par une espèce neutre $Nd(OH)_3^0$ à l'aide des données de SHO97 signifie que nous n'avons peut être pas affaire à une espèce neutre hydroxylée mais à une espèce chargée hydroxylée du type $Nd(OH)_2^+$. Nous allons donc tester cette possibilité. Dans ce cas, la solubilité de la monazite est décrite par la relation E3 :



Les calculs sont conduits comme précédemment, en ajustant la valeur du $\log K$ de la réaction E3 pour corrélérer au mieux les données expérimentales en milieu acide ($\log K(E3)_{650} = -2.5$) et en utilisant les trois bases de données SHO88, SHO97 et SHO88/97. Les résultats sont présentés sur la **Figure II-29**. Nos données expérimentales sur la solubilité de la monazite en fonction du pH peuvent être en partie reproduites en utilisant la base de données de SHO97, alors que cette fois-ci les solubilités calculées à l'aide des bases de données de SHO88 ou SHO88/97 ne conviennent pas.

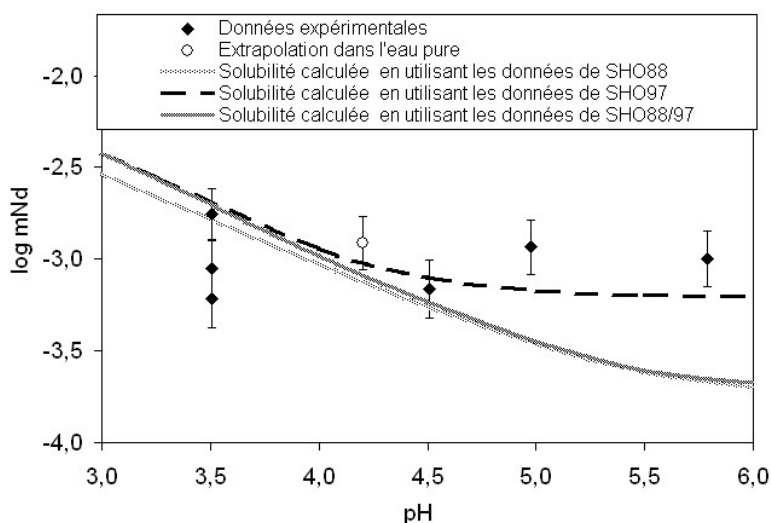


Figure II-29 : Comparaison entre les mesures et les calculs de solubilité de $NdPO_4(s)$, à 650 °C et 2000 bars, dans H_2O - $NaCl$ - HCl ($mNa = 0.4 \text{ mol.kg}^{-1}$, $I = 0.1 \text{ mol.kg}^{-1}$), à l'aide de l'espèce $Nd(OH)_2^+$ [$\log K(E3)_{650} = -2.5$] et les données sur les espèces phosphatées de SHO88 (Tableau II-10), de SHO97 et de SHO88/97 (Tableau II-11).

Afin de choisir entre l'espèce neutre $Nd(OH)_3^0$ ou l'espèce chargée $Nd(OH)_2^+$, on peut aussi modéliser nos mesures de solubilité de la monazite réalisées dans les expériences avec ajout de phosphore dans la solution de départ (**Figure II-18**). Les résultats de cette nouvelle modélisation sont présentés sur la **Figure II-30**. Les solubilités calculées en utilisant l'espèce chargée $Nd(OH)_2^+$ et la base de données de SHO97 ne reproduisent pas les données expérimentales (la pente est trop faible), alors

que les solubilités modélisées en utilisant l'espèce neutre $Nd(OH)_3^0$ et la base de données de SHO88 décrivent assez correctement les variations de solubilité observées.

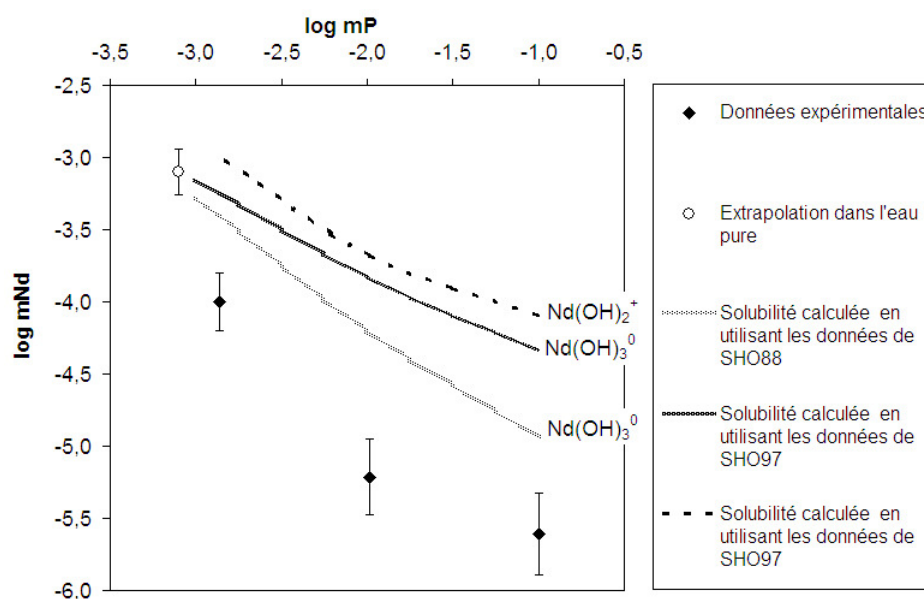
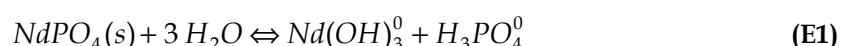


Figure II-30: Comparaison entre les mesures et les calculs de solubilité de $NdPO_4(s)$, à 650°C et 2000 bars, dans $H_2O-NaCl-HCl$ (pH = 4, $mNa = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$ et $I = 0.06 \text{ mol.kg}^{-1}$), à l'aide des espèces $Nd(OH)_3^0$ [$\log K(E1)_{650} = -6.3$] et $Nd(OH)_2^+$ [$\log K(E3)_{650} = -2.5$] et les données sur les espèces phosphatées de SHO88 (Tableau II-10) et de SHO97 (Tableau II-11).

En conclusion, seules les solubilités calculées en utilisant l'espèce neutre $Nd(OH)_3^0$ et la base de données de SHO88 pour les espèces phosphatées reproduisent l'ensemble de nos données expérimentales à 650°C et 2000 bars (**Figures II-25 et II-30**). Mais notre discussion montre la nécessité d'obtenir de nouvelles données expérimentales sur la présence ou non des espèces polyphosphatées à haute température et haute pression. Par ailleurs, une étude récente sur la première constante de dissociation de $H_3PO_4^0$ montre que son pKa a une valeur plus importante que celle prévue par H.K.F. (Ballerat-Busserolles *et al.*, 2006). Le modèle utilisé par ces auteurs, S.O.C.W. (Sedlbauer *et al.*, 2000), permet de calculer un pKa = 5.42 à 450°C et 1000 bars, à comparer avec le pKa = 5.08 donné par H.F.K. Le modèle S.O.C.W. ne permet pas de calculer le pKa à 650°C et 2000 bars, mais on voit déjà que les nouvelles données thermodynamiques étendent le domaine de $H_3PO_4^0$ vers les pH neutres.

L'espèce neutre hydroxylée $Nd(OH)_3^0$ semble donc être l'espèce dominante à température et pression élevées et sa solubilité est décrite par la réaction E1 sur une large gamme de pH :



A 650°C et 2000 bars, l'ensemble des données expérimentales permettent de dériver une valeur de $\log K(E1)_{650} = -6.3 \pm 0.2$.

II.2.2.2. 300°C et 2000 bars

La majeure partie des expériences a été réalisée dans une gamme de pH comprise entre 1 et 8, à $mNa = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$, conditions pour lesquelles la force ionique I et la chlorinité (mCl) sont constantes (voir paragraphe II.1.3.3. *Choix des conditions expérimentales*). Afin de tester le rôle des chlorures à plus basse température, quelques expériences ont été conduites à $mCl = 0.4, 1$ ou 2 mol.kg^{-1} . L'ensemble des mesures obtenues par la méthode de la dilution isotopique est présenté sur la **Figure II-31**. Les barres d'erreurs sont liées à l'incertitude expérimentale sur la détermination du rapport isotopique en néodyme.

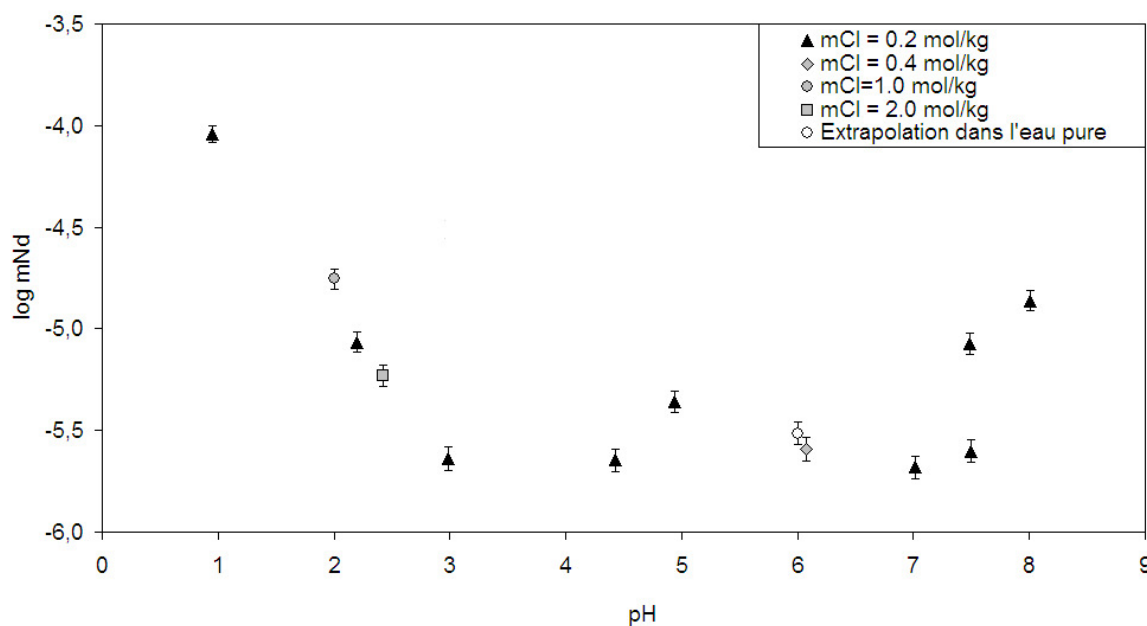


Figure II-31 : Mesures de solubilité de $NdPO_4(s)$, à 300°C et 2000 bars, en fonction du pH, dans $H_2O-NaCl-HCl$ (avec $mCl \neq mNa$), obtenues par dilution isotopique.

Résultats

Dans les conditions neutres, la solubilité de la monazite reste constante pour des pH compris entre 3 et 7, avec $mNd \sim 10^{-5.5} \text{ mol.kg}^{-1}$, alors qu'elle augmente pour les pH acide et basique suggérant la présence d'autres espèces. Cependant, les espèces mises en jeu semblent toujours être des espèces hydroxylées. En effet, pour les pH acide et neutre, la solubilité de la monazite est identique dans l'eau pure (**Figure II-31**) et dans les solutions ($H_2O-NaCl \pm HCl \pm NaOH$), quelque soit la concentration en anions chlorures ($mCl = 0.2, 0.4, 1$ ou 2 mol.kg^{-1}). En milieu basique, seules des expériences à $mNa = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$ ont été réalisées.

Détermination du produit de solubilité et modélisation des résultats expérimentaux

Classiquement, la distribution est interprétée en terme de prédominance d'espèces chargées positivement, neutres et d'espèces chargées négativement dans des solutions acide, neutre et basique, respectivement. Les pentes des droites définies par l'alignement des points expérimentaux dans un diagramme « mNd » vs « pH » sont directement reliées à la charge des espèces en solution. A pH neutre, on peut raisonnablement émettre l'hypothèse que l'espèce neutre hydroxylée $Nd(OH)_3^0$ est toujours dominante, et que la réaction (E1) est toujours valide, en corrélation avec nos données obtenues à 650°C et 2000 bars. La détermination de la valeur de la constante d'équilibre $K(E1)_{300}$ se fait de la même manière qu'à haute température. Aussi, la spéciation du phosphore doit être à nouveau prise en compte. A basse température (300°C) et pour les teneurs en phosphore observées ($mP = mNd = 10^{-5.5} \text{ mol.kg}^{-1}$, sous l'hypothèse d'une dissolution congruente de la monazite), les seules espèces importantes dans nos expériences sont $H_3PO_4^0$, $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} (**Figure II-32**). En effet, les calculs de spéciation réalisés avec les différents jeux de données thermodynamiques SHO88, SHO88/97 ou SHO97 montrent cette fois-ci des distributions des espèces phosphatées en solution identiques pour ces conditions (300°C et 2000 bars). De plus, pour les teneurs en phosphore dans nos expériences ($10^{-5} \text{ mol.kg}^{-1}$), les espèces polyphosphatées sont négligeables. Le problème de pertinence des données thermodynamiques des espèces phosphatées rencontrées à 650°C et 2000 bars ne se pose pas ici. Cependant, pour des raisons de clarté et en liaison avec les résultats obtenus à plus haute température, nous continuerons à utiliser préférentiellement la base de données SHO88/97.

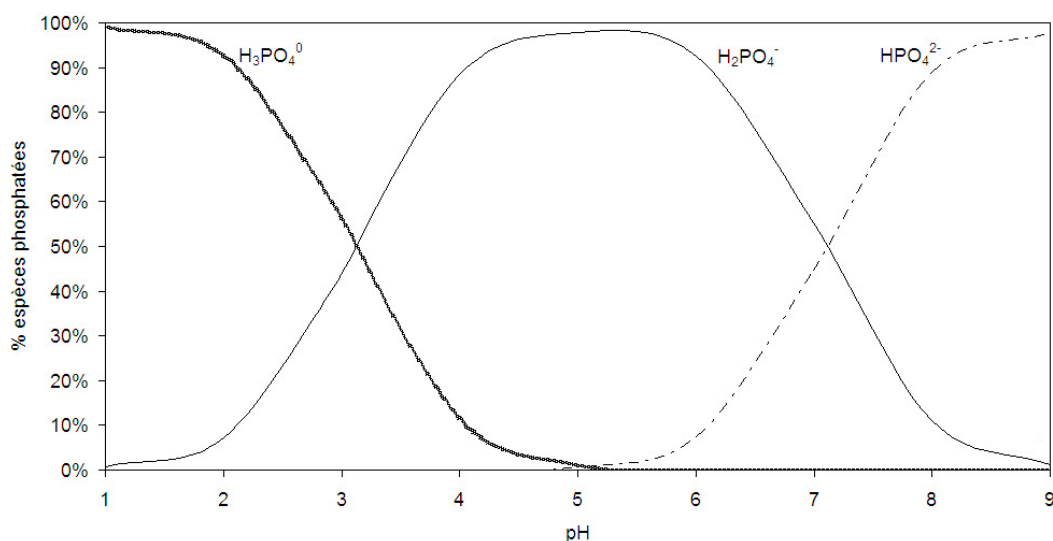


Figure II-32 : Spéciation du phosphore, à 300°C et 2000 bars, pour $mP = 10^{-5} \text{ mol.kg}^{-1}$ et $mNa = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$, en utilisant les bases de données thermodynamiques (SHO88, SHO97 et SHO88/97). Les trois bases conduisent à une spéciation identique.

Comme l'espèce hydroxylée $Nd(OH)_3^0$ domine à haute température pour des pH proches de la neutralité, on peut faire l'hypothèse qu'à 300°C, cette espèce domine aussi pour des pH compris entre 3 et 7 où la solubilité est constante. Dans cette hypothèse, un $\log K(E1)_{300} = -11.50$ peut être dérivé du point expérimental obtenu à $pH = 2.986$. Cette expérience correspond aux conditions les plus acides pour lesquelles $H_3PO_4^0$ est l'espèce phosphatée dominante (57.05 %) et où la solubilité de la monazite est minimale et constante ($3 < pH < 7$). Comme à 650°C et 2000 bars, la solubilité de la monazite a été modélisée en fonction du pH en utilisant cette valeur de $\log K(E1)_{300}$ (Tableau II-12). Les résultats de ce calcul sont présentés sur la Figure II-33.

Tableau II-12 : Constantes d'équilibre à 300°C et 2000 bars calculées à partir de la base de données SHO88/97.

| Réactions | log K |
|--|--------|
| R1 $Na^+ + Cl^- = NaCl^0$ | 0.210 |
| R2 $Na^+ + OH^- = NaOH^0$ | -0.044 |
| R3 $Cl^- + H^+ = HCl^0$ | 0.112 |
| R4 $OH^- + H^+ = H_2O$ | 10.237 |
| R5 $H^+ + H_2PO_4^- = H_3PO_4^0$ | 3.327 |
| R6 $2 H^+ + HPO_4^{2-} = H_3PO_4^0$ | 11.043 |
| R7 $3 H^+ + PO_4^{3-} = H_3PO_4^0$ | 23.260 |
| R8 $2 H_3PO_4^0 = H_4P_2O_7^0 + H_2O$ | 0.237 |
| R9 $H^+ + H_3P_2O_7^- = H_4P_2O_7^0$ | 2.599 |
| R10 $2 H^+ + H_2P_2O_7^{2-} = H_4P_2O_7^0$ | 5.457 |
| R11 $3 H^+ + HP_2O_7^{3-} = H_4P_2O_7^0$ | 12.816 |
| R12 $4 H^+ + P_2O_7^{4-} = H_4P_2O_7^0$ | 24.421 |
| R13 $H_3PO_4^0 + Nd(OH)_3^0 = NdPO_4 + 3 H_2O$ | 11.500 |
| R14 $pH = -\log mH^+$ | |
| Conservation de la matière | |
| R15 $mNa = mNaOH^0 + mNa^+ + mNaCl^0 = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$ | |
| R16 $mNd(OH)_3^0 = 2mP_2O_7^{4-} + 2mHP_2O_7^{3-} + 2mH_2P_2O_7^{2-} + 2mH_3P_2O_7^- + 2mH_4P_2O_7^0 + mPO_4^{3-} + mHPO_4^{2-} + mH_2PO_4^- + mH_3PO_4^0$ | |
| Electroneutralité | |
| R17 $mCl^- + mOH^- + 4mP_2O_7^{4-} + 3mHP_2O_7^{3-} + 2mH_2P_2O_7^{2-} + mH_3P_2O_7^- + 3mPO_4^{3-} + 2mHPO_4^{2-} + mH_2PO_4^- = mH^+ + mNa^+$ | |

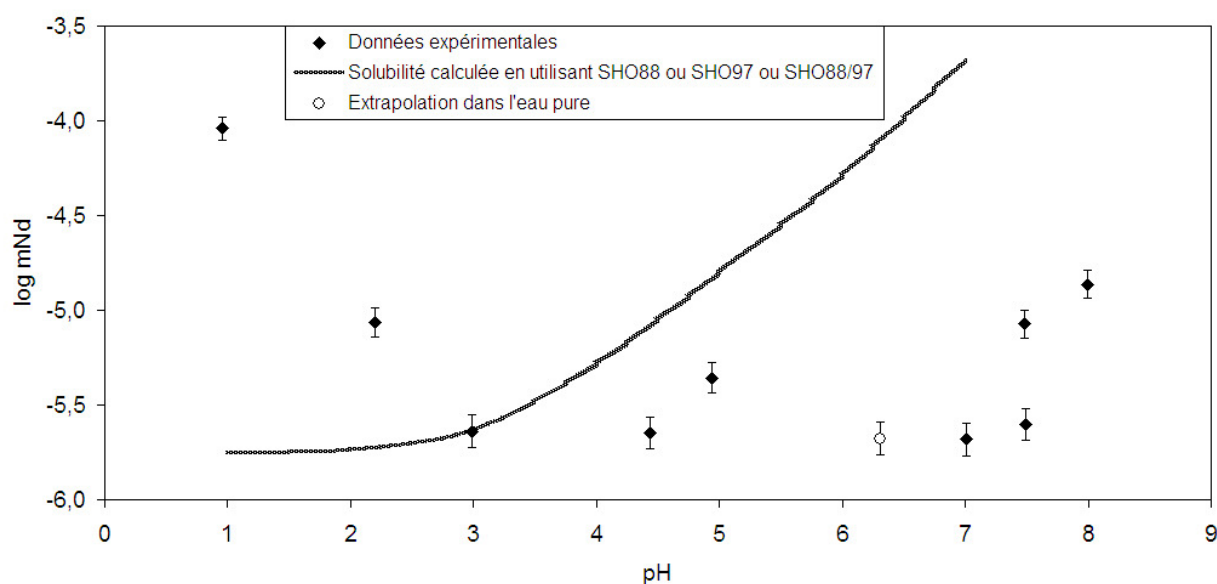
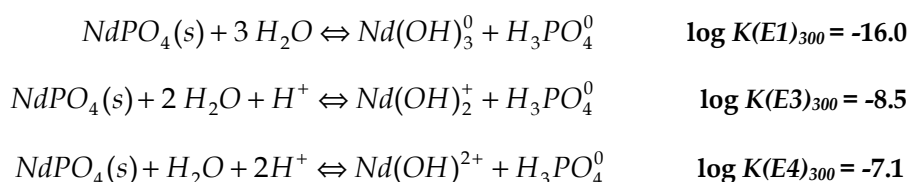


Figure II-33 : Comparaison entre les mesures et les calculs de solubilité de $NdPO_4(s)$, à 300°C et 2000 bars, dans $H_2O-NaCl-HCl$ ($mNa = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$, $I = 0.18 \text{ mol.kg}^{-1}$), à l'aide de l'espèce $Nd(OH)_3^0$ [$\log K(E1)_{300} = -11.50$] et les données sur les espèces phosphatées de SHO88, SHO97 et de SHO88/97 (Tableau II-12).

La **Figure II-33** montre que pour les pH compris entre 3 et 7, la modélisation à l'aide de la seule espèce $Nd(OH)_3^0$ ne reproduit pas nos données expérimentales. En effet, la solubilité calculée augmente à pH croissant (avec une pente voisine de + 1) au lieu de rester constante comme ce que l'on observe. Selon la réaction E1, la solubilité calculée de la monazite augmente du fait de la diminution de l'activité de l'espèce $H_3PO_4^0$ (**Figure II-32**). Cet effet est identique à celui déjà décrit à 650°C dans des solutions basiques (**Figure II-22 et II-23**). La spéciation du néodyme en solution en équilibre avec la monazite est fortement dépendante de la spéciation du phosphore, qui est elle-même dépendante du pH et de la teneur en phosphore. Cette dernière est bien sûr dépendante de la solubilité de la monazite dans nos expériences. Cette modélisation montre néanmoins que l'espèce $Nd(OH)_3^0$ pourrait décrire (avec un autre $\log K(E1)_{300}$) l'augmentation de la solubilité de la monazite observée en milieu basique. Dans cette hypothèse, la solubilité constante de la monazite observée pour des pH compris entre 3 et 7 devrait alors correspondre à l'espèce $Nd(OH)_2^+$. Enfin, l'augmentation de la solubilité en milieu acide devrait correspondre à une espèce hydroxylée chargée deux ou trois fois ($Nd(OH)^{2+}$ ou Nd^{3+}). Notons que de telles espèces ont été mise en évidence à 290°C et pression de saturation par Wood *et al.* (2002) dans leur étude sur la solubilité de $Nd(OH)_3(s)$. La **Figure II-34** montre que nos données expérimentales à $mNa = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$ et par conséquent, la solubilité de la monazite à 300°C et 2000 bars peuvent être parfaitement reproduites en utilisant trois espèces hydroxylées du néodyme, $Nd(OH)_3^0$, $Nd(OH)_2^+$, $Nd(OH)^{2+}$, en utilisant les $\log K$ des réactions suivantes :



Les autres $\log K$ des réactions utilisées sont présentées dans le **Tableau II-13**.

Remarque : des calculs (non présentés ici) mettant en jeu des espèces chlorées ($NdCl_3^0$, $NdCl_2^+$ et $NdCl^{2+}$) montrent que les pentes ainsi obtenues sont incompatibles avec la spéciation observée, soulignant à nouveau le rôle négligeable des espèces chlorées dans nos expériences.

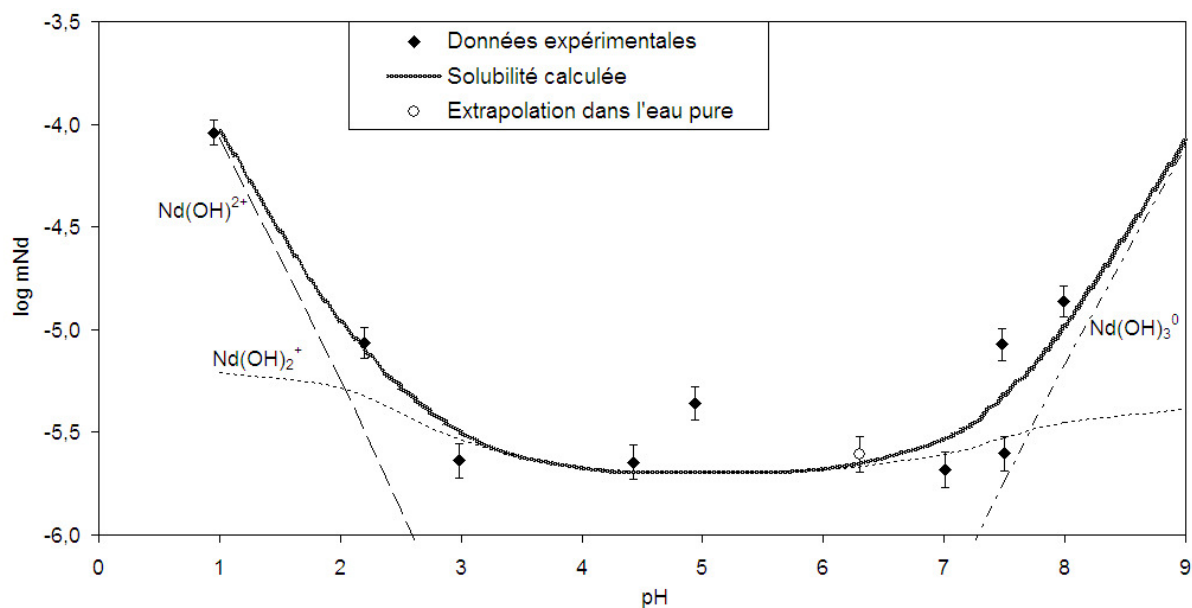


Figure II-34 : Comparaison entre les mesures et le calcul de solubilité de $NdPO_4(s)$, à 300°C et 2000 bars, dans H_2O - $NaCl$ - HCl ($mNa = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$, $I = 0.18 \text{ mol.kg}^{-1}$), à l'aide de trois espèces : $Nd(OH)_3^0$ ($\log K(E1)_{300} = -16$), $Nd(OH)_2^+$ ($\log K(E2)_{300} = -8.5$) et $Nd(OH)^{2+}$ ($\log K(E3)_{300} = -7.1$).

Tableau II-13 : Constantes d'équilibre à 300°C et 2000 bars calculées à partir de la base de données SHO88/97.

| Réactions | log K |
|---|--------|
| R1 $Na^+ + Cl^- = NaCl^\circ$ | 0.210 |
| R2 $Na^+ + OH^- = NaOH^\circ$ | -0.044 |
| R3 $Cl^- + H^+ = HCl^\circ$ | 0.112 |
| R4 $OH^- + H^+ = H_2O$ | 10.237 |
| R5 $H^+ + H_2PO_4^- = H_3PO_4^\circ$ | 3.327 |
| R6 $2 H^+ + HPO_4^{2-} = H_3PO_4^\circ$ | 11.043 |
| R7 $3 H^+ + PO_4^{3-} = H_3PO_4^\circ$ | 23.260 |
| R8 $2 H_3PO_4^\circ = H_4P_2O_7^\circ + H_2O$ | 0.237 |
| R9 $H^+ + H_3P_2O_7^- = H_4P_2O_7^\circ$ | 2.599 |
| R10 $2 H^+ + H_3P_2O_7^{2-} = H_4P_2O_7^\circ$ | 5.457 |
| R11 $3 H^+ + HP_2O_7^{3-} = H_4P_2O_7^\circ$ | 12.816 |
| R12 $4 H^+ + P_2O_7^{4-} = H_4P_2O_7^\circ$ | 24.421 |
| R13 $H_3PO_4^\circ + Nd(OH)_3^0 = NdPO_4 + 3 H_2O$ | 16.000 |
| R14 $H_3PO_4^\circ + Nd(OH)_2^+ = NdPO_4 + 2 H_2O + H^+$ | 8.500 |
| R15 $H_3PO_4^\circ + Nd(OH)^{2+} = NdPO_4 + H_2O + 2 H^+$ | 7.100 |
| R16 $pH = -\log mH^+$ | |
| Conservation de la matière | |
| R17 $mNa = mNaOH^\circ + mNa^+ + mNaCl^\circ = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$ | |
| R18 $mNd(OH)_3^0 + mNd(OH)_2^+ + mNd(OH)^{2+} = 2mP_2O_7^{4-} + 2mHP_2O_7^{3-} + 2mH_2P_2O_7^{2-} + 2mH_3P_2O_7^- + 2mH_4P_2O_7^\circ + mPO_4^{3-} + mHPO_4^{2-} + mH_2PO_4^- + mH_3PO_4^\circ$ | |
| Electroneutralité | |
| R19 $mCl^- + mOH^- + 4mP_2O_7^{4-} + 3mHP_2O_7^{3-} + 2mH_2P_2O_7^{2-} + mH_3P_2O_7^- + 3mPO_4^{3-} + 2mHPO_4^{2-} + mH_2PO_4^- = mH^+ + mNa^+ + mNd(OH)_2^+ + 2mNd(OH)^{2+}$ | |

Dans la littérature, l'espèce $Nd(OH)_2^+$ n'est dominante que dans une gamme de pH restreinte à 290°C -pression de saturation : $4 < pH < 5$ (Haas *et al.*, 1995) et $5 < pH < 5.5$ (Wood *et al.*, 2002). Aussi, nous avons essayé de modéliser nos expériences avec les deux seules espèces $Nd(OH)_3^0$ et $Nd(OH)^{2+}$. La **Figure II-35** montre qu'il est nécessaire d'introduire l'espèce $Nd(OH)_2^+$, dominante dans une large gamme de pH (entre 3.5 et 6.5) afin de reproduire correctement nos données de solubilité.

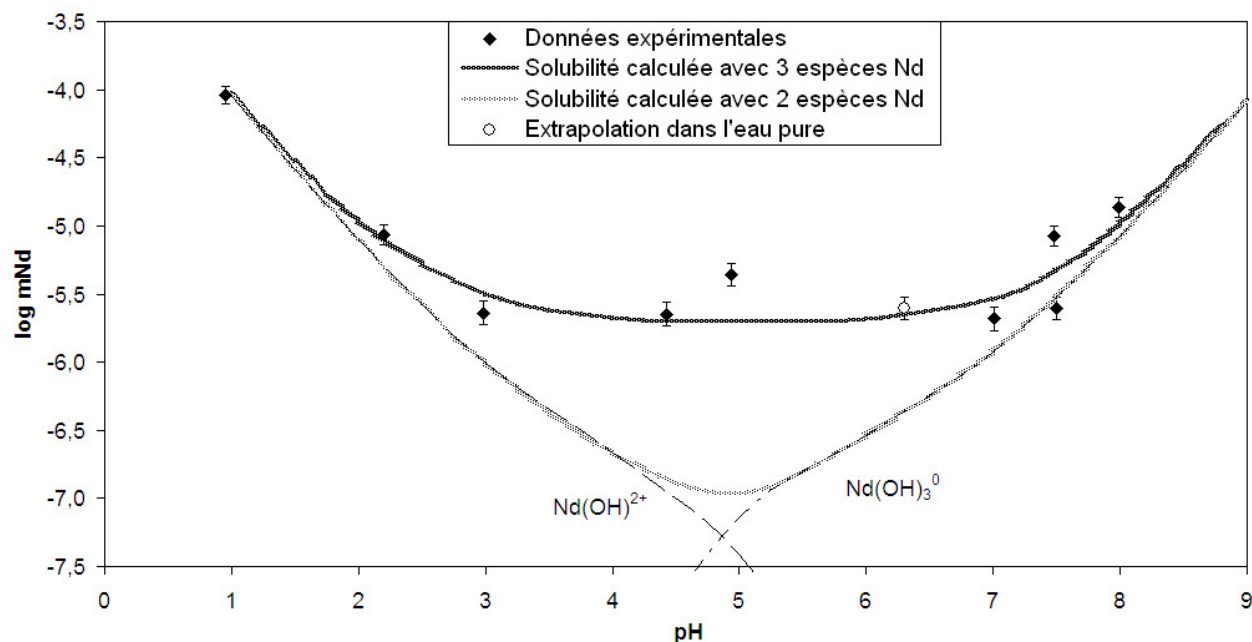


Figure II-35 : Comparaison entre les mesures et les calculs de solubilité de $NdPO_4(s)$, à 300°C et 2000 bars, dans $H_2O-NaCl-HCl$ ($mNa = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$), à l'aide de trois espèces : $Nd(OH)_3^0$ ($\log K(E1)_{300} = -16$), $Nd(OH)_2^+$ ($\log K(E2)_{300} = -8.5$) et $Nd(OH)^{2+}$ ($\log K(E3)_{300} = -7.1$), et à l'aide de deux espèces : $Nd(OH)_3^0$ ($\log K(E1)_{300} = -16$) et $Nd(OH)^{2+}$ ($\log K(E3)_{300} = -7.1$).

Comparaison avec les données de la littérature

❖ Comparaison directe

La comparaison directe de nos résultats avec ceux de la littérature n'est pas facile. En effet, il n'existe pas de mesures de solubilité de la monazite à 300°C pour des pH voisins de la neutralité ou des pH basiques. Les deux seules études relatant des mesures de solubilité de la monazite sont celles de Poitrasson *et al.* (2004) qui ont effectué des mesures de 25 à 300°C, à pression de saturation et $pH = 2$ et celle de Cetiner *et al.* (2005) jusqu'à 150°C et des pH variant de 0 à 2. Concernant la spéciation des espèces hydroxylées du néodyme en solution, Poitrasson *et al.* (2004) ont utilisé pour l'exploitation de leurs mesures expérimentales la base de données thermodynamiques sur les ions du néodyme en solution de Haas *et al.* (1995). D'autre part, Wood *et al.* (2002) ont déterminé expérimentalement les constantes d'hydrolyse des espèces du néodyme [$Nd(OH)_3^0$, $Nd(OH)_2^+$, $Nd(OH)^{2+}$ et Nd^{3+}] à 290°C et pression de saturation. Pour comparer nos résultats avec ces différents travaux, la variation de la solubilité de la monazite peut être calculée en fonction du pH, à 290°C et pression de saturation en utilisant :

- le $\log K$ de la réaction : $NdPO_4(s) \rightleftharpoons Nd^{3+} + PO_4^{3-}$ donné par Poitrasson *et al.* (2004).
- les deux jeux de données différents pour les complexes aqueux de néodyme [$Nd(OH)_3^0$, $Nd(OH)_2^+$, $Nd(OH)^{2+}$] et Nd^{3+} , celui de Haas *et al.* (1995) et celui de Wood *et al.* (2002).

L'ensemble des résultats de ces calculs est présenté sur la **Figure II-36** avec nos données expérimentales et la mesure de Poitrasson *et al.* (2004) obtenue à 300°C-pression de saturation, à pH = 2.

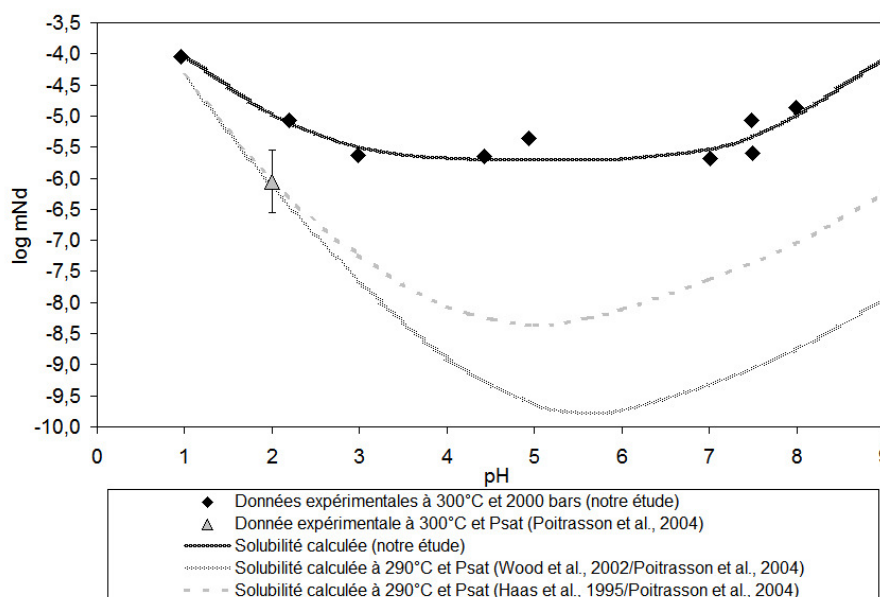


Figure II-36 : Comparaison entre la solubilité de $NdPO_4(s)$ mesurée à 300°C et 2000 bars ($mNa = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$, $I = 0.18 \text{ mol.kg}^{-1}$) et celle calculée à 290°C et pression de saturation avec les données de la monazite issue de Poitrasson *et al.* (2004) et les données sur les ions de Haas *et al.* (1995) ou de Wood *et al.* (2002).

En milieu neutre et basique, les solubilités calculées en utilisant les données de la littérature sont jusqu'à 5 unités log plus basses que celles mesurées dans nos expériences. Cependant, il faut remarquer que pour ces pH, il n'existe pas dans la littérature de mesures directes de la solubilité de la monazite. Le calcul se base sur une extrapolation de mesures réalisées pour des pH acides (≤ 2). Par contre, en milieu très acide, les solubilités calculées sont en meilleur accord avec nos données expérimentales, moins de 0.5 unités log d'écart pour pH = 1 et de 1 à 1.2 unités log d'écart pour pH = 2 (seul pH pour lequel une comparaison directe avec une autre étude expérimentale est possible). On voit cependant que la solubilité mesurée dans nos expériences est sensiblement plus élevée que celle mesurée par Poitrasson *et al.* (2004). Il est à noter que la valeur portée dans le diagramme correspond au log mNd mesuré à 300°C-pression de saturation, au bout de 296 jours ($mNd = 0.894 \times 10^{-6} \text{ mol.kg}^{-1}$). Cependant, dans leurs expériences, Poitrasson *et al.* (2004) note un $mP > mNd$ sans doute en liaison avec la dissolution d'inclusions riches en phosphore (provenant de la fabrication des cristaux de monazite par la méthode de flux) ou interprété comme une mise en solution différentielle du phosphore et du néodyme, celle du phosphore étant plus rapide. La valeur reportée dans le diagramme est donc une valeur minimum ; dans le cas d'une dissolution strictement congruente, le log mNd devrait être environ 0.5 unités log supérieur à la valeur retenue dans la **Figure II-36**. Notons enfin que nos expériences sont réalisées à 2000 bars, alors que Poitrasson *et al.* (2004) travaillent à pression de saturation.

Il est troublant de constater que nos données obtenues à 300°C et pH acide sont très proches de la solubilité que l'on peut calculer à 25°C et 1 bar en utilisant les données de la monazite de Poitrasson *et al.* (2004) et les données sur les ions de Haas *et al.* (1995) (**Figure II-37**). Dans ces conditions, ne peut-il pas y avoir un artéfact dans nos mesures à pH acides ? La solubilité mesurée par dilution isotopique est-elle représentative de la solubilité à haute température ou non ?

En effet, par la méthode de la dilution isotopique, la solubilité ne s'obtient pas par la mesure directe de la quantité de néodyme mise en solution, mais par la mesure de la modification du rapport isotopique du néodyme. Si la cinétique de dissolution de la monazite à 25°C est rapide dans des solutions très acides, le rapport isotopique du néodyme risque de se modifier :

- soit avant de porter la capsule à haute température.
- soit après l'expérience dans la mesure où il n'y a ni trempe, ni prélèvement effectué à haute température et que la monazite semble avoir une solubilité rétrograde en milieu acide avec un minimum de solubilité vers 200°C pour pH = 2 (Poitrasson *et al.*, 2004).

Ce problème éventuel ne se pose que pour les pH acides (pH < 3). En effet, pour des pH plus basiques, d'une part la solubilité de la monazite à 25°C devient très faible (**Figure II-37**) et d'autre part, en milieu neutre ou basique, la monazite montre une solubilité prograde (**Figure II-13**). La dissolution éventuelle de la monazite (avant ou après l'expérience) est donc négligeable pour des pH neutre à basique. De plus, la dissolution qui pourrait se produire avant la mise en température n'est problématique que dans la mesure où la quantité de néodyme en solution (à basse température) est voisine ou supérieure à la solubilité de la monazite à haute température. De fait nos expériences à plus haute température ($\leq 400^\circ\text{C}$) ne sont pas sensibles à ce phénomène.

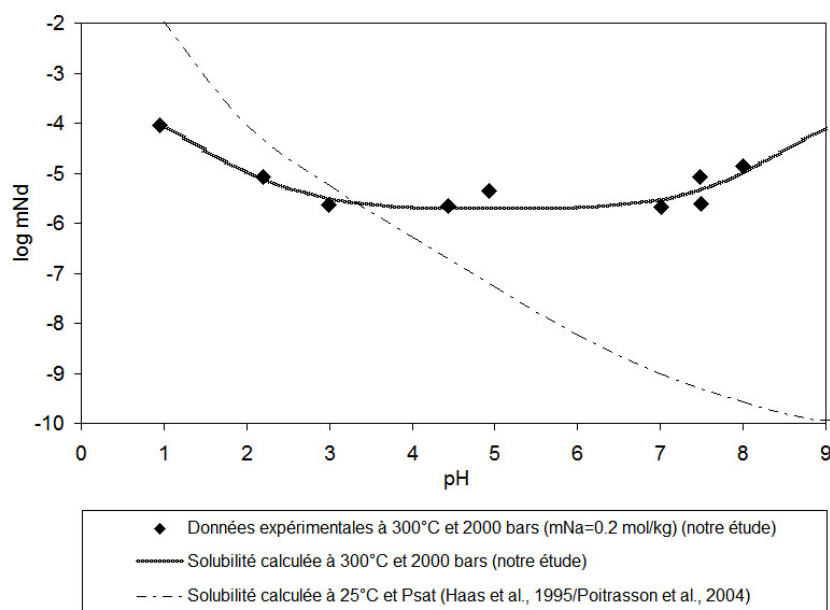


Figure II-37 : Comparaison entre la solubilité de $\text{NdPO}_4(\text{s})$ déterminée dans notre étude à 300°C et 2000 bars et celle calculée à 25°C et pression de saturation avec les données de la monazite issue de Poitrasson *et al.* (2004) et les données sur les ions de Haas *et al.* (1995).

Oelkers et Poitrasson (2002) ont étudié la cinétique de dissolution d'une monazite naturelle à pH = 2 de 50 à 229°C et à pH = 1.6, 2, 2.6, 6 et 10 à 70°C. A partir de la **Figure II-38**, on peut déterminer une vitesse de dissolution de la monazite $r = 10^{-17.10} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à 25°C et pH = 2.

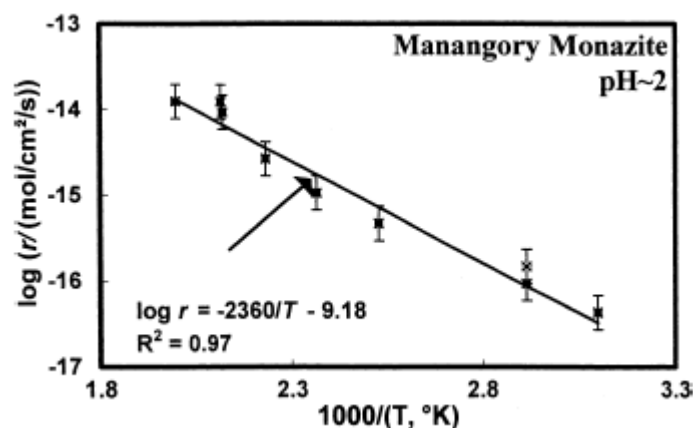


Figure II-38 : Évolution logarithmique des vitesses de dissolution de la monazite mesurées en fonction de $1000/T$ à pH = 2 (figure 6 tirée de l'article de Oelkers et Poitrasson, 2002).

Dans nos expériences à 300°C et 2000 bars, pH = 2, on mesure une concentration en néodyme mis en solution de $\log m_{Nd} = 10^{-4.5}$, soit un nombre de moles de néodyme mis en solution égal à 5.06×10^{-9} moles. Si ce nombre de moles mesuré reflète la dissolution à 25°C et non à 300°C, quel est le temps nécessaire de mise à l'équilibre du système ? Si l'on considère une surface pour notre monocristal de monazite² de 0.03 cm^2 , le temps de mise à l'équilibre est de 636 ans ! Il semble donc que les mesures réalisées à 300°C et pH acides soient bien significatives. Les données de Oelkers et Poitrasson (2002) permettent aussi de quantifier la contribution de la dissolution de la monazite à 25°C. La durée pendant laquelle le monocristal de monazite est en contact avec la solution à 25°C est estimée à environ 5 jours dans la majeure partie de nos expériences et au maximum une dizaine de jours. En utilisant la vitesse de dissolution à 25°C et pH = 2 donnée par Oelkers et Poitrasson (2002), on peut facilement déterminer le nombre de moles de néodyme mis en solution par un monocristal de monazite (0.03 cm^2) au bout de 1, 5 et 30 jours, soit 2.2×10^{-14} , 1.1×10^{-13} et 6.5×10^{-13} moles, respectivement. La contribution de la dissolution de la monazite à 25°C semble donc mineure par rapport à la dissolution mesurée à pH = 2 et 300°C – 2000 bars. Cependant, Oelkers et Poitrasson (2002) ont montré que les vitesses de dissolution augmentent rapidement à 70°C et pour des pH < 2 (**Figure II-39**). Par conséquent le temps de mise à l'équilibre pour pH = 1 devrait être plus rapide, et l'artefact dans nos mesures dû à la dissolution de la monazite à 25°C pourrait être plus grand à pH = 1.

² On assimile la surface du monocristal de monazite à une sphère de rayon 0.5 mm.

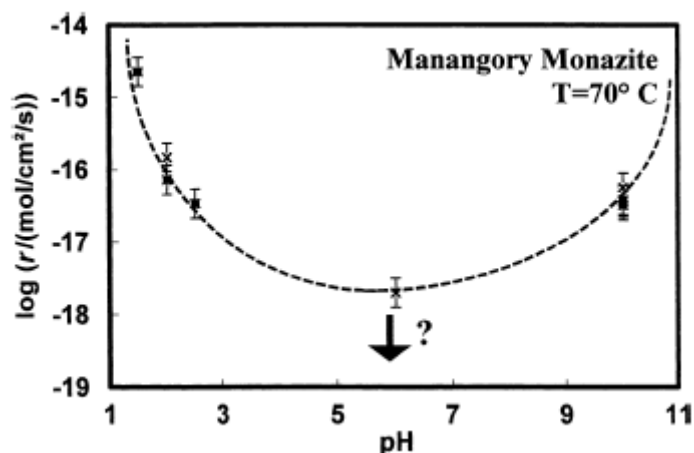


Figure II-39 : Évolution logarithmique des vitesses de dissolution de la monazite mesurées en fonction du pH à 70°C (*figure 7* tirée de l'article de Oelkers et Poitrasson, 2002).

Comme nous avons réalisé des mesures à 300°C et pH = 1, nous avons voulu tester la possible contribution de la dissolution de la monazite à 25°C dans ces expériences. A cet effet, deux expériences de dissolution à 25°C et 1 bar ont été réalisées par dilution isotopique à pH = 1 dans exactement les mêmes conditions expérimentales que nos expériences à haute température (même type de capsule, rapport fluide/roche identique, même cristaux, même quantité initiale de *spike*, même mNa). Les solubilités de la monazite ont été mesurées à 2 et 15 jours et sont respectivement 0.7 et 0.5 unités log plus basses que la solubilité mesurée dans nos expériences à 300°C et pH = 1 (**Figure II-40**). On voit donc que même pour les pH les plus acides, un artéfact dans nos expériences dû à la solubilité élevée de la monazite à 25°C peut être raisonnablement écarté.

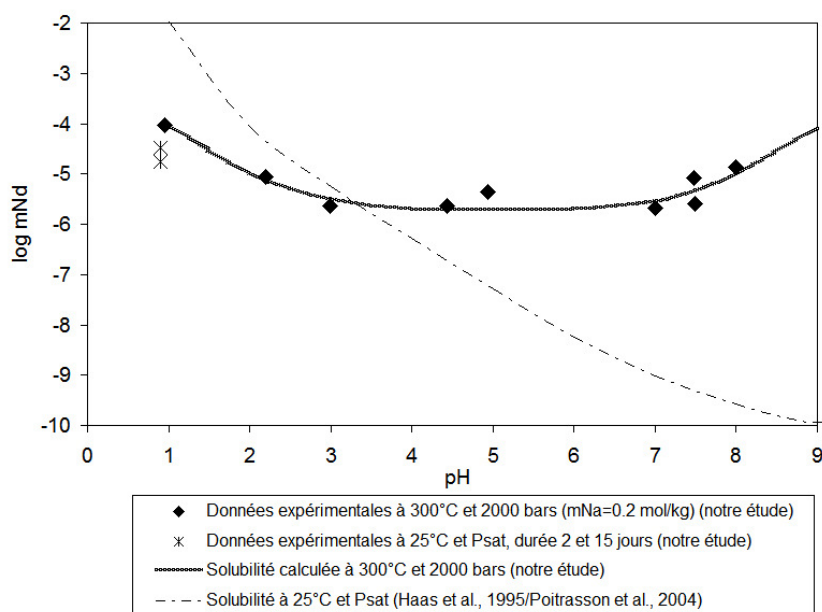


Figure II-40 : Mesures expérimentales de la contribution de la dissolution de $NdPO_4(s)$ à 25°C (2 et 15 jours) comparées à la solubilité mesurée à 300°C et 2000 bars et à la solubilité calculée à 25°C et pression de saturation.

❖ Spéciation du néodyme en solution

Wood *et al.* (2002) ont établi la spéciation du néodyme à partir des mesures de solubilité de l'hydroxyde de néodyme $Nd(OH)_3(s)$ (**Figure II-41a**). Pour cela, ils ont réalisé des mesures de pH *in situ* à l'aide d'une électrode de type HECC (Palmer et Wesolowski, 1993). La spéciation déduite de cette étude (à 290°C et pression de saturation) est assez différente de celle calculée avec la base de données thermodynamiques établie par Haas *et al.* (1995) (**Figure II-41b**). Wood *et al.* (2002) modifient sensiblement la distribution des espèces à pH acide. Le cation Nd^{3+} a son domaine de prédominance largement déplacé vers les pH neutres, tandis que les espèces $Nd(OH)_2^+$ et $Nd(OH)_3^0$ ont leur importance minimisée par rapport à la spéciation donnée par Haas *et al.* (1995).

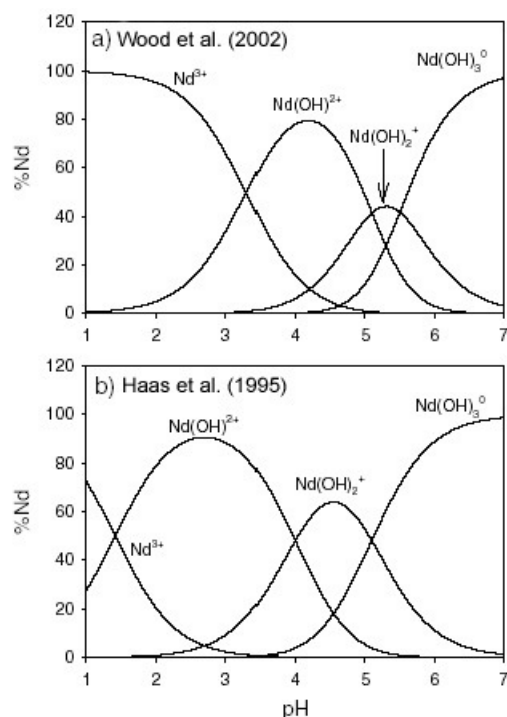


Figure II-41 : Spéciation du néodyme pour les différents complexes hydroxylés à 290°C et pression de saturation **(a)** selon Wood *et al.* (2002) et **(b)** selon Haas *et al.* (1995) (*figure 10* tirée de l'article de Wood *et al.*, 2002).

Pour comparer nos résultats expérimentaux avec ces deux études de spéciation, nous avons, dans un premier temps, calculé la variation de la solubilité de la monazite en fonction du pH à 300°C et 2000 bars en utilisant les données thermodynamiques de Haas *et al.* (1995) et en prenant la valeur de $\log K(E1)_{300} = -16$ déterminée dans notre étude (**Figure II-42**). Dans un deuxième temps, la solubilité de la monazite est calculée à 290°C et pression de saturation en utilisant les données de Wood *et al.* (2002). En effet, les données de cette étude expérimentale ne nous permettent pas de calculer directement la solubilité de la monazite pour nos conditions expérimentales (300°C et 2000 bars). On a donc choisi d'ajuster la valeur de $\log K(E1)_{290} = -14.2$ pour corrélérer au mieux nos données

expérimentales à pH basique (**Figure II-42** et **Tableau II-14**). Soulignons que l'effet de pression (et de température) doit être faible entre 290°C - pression de saturation et 300°C - 2000 bars.

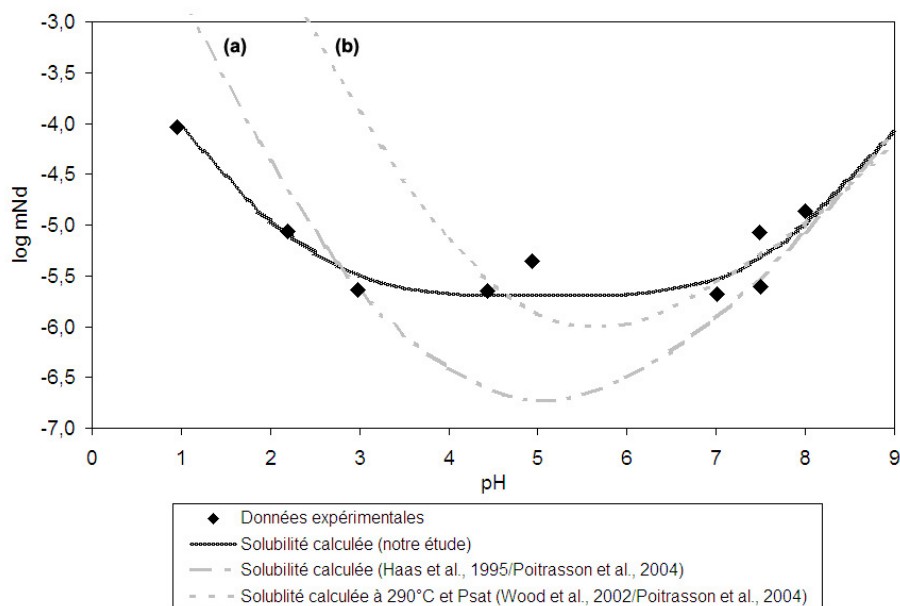


Figure II-42 : Comparaison entre la solubilité de $NdPO_4(s)$ mesurée à 300°C et 2000 bars ($mNa = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$, $I = 0.18 \text{ mol.kg}^{-1}$) et celles calculées avec nos données de la monazite combinées aux données ioniques (a) de Haas *et al.* (1995) à 300°C-2000 bars et (b) de Wood *et al.* (2002) à 290°C-pression de saturation.

Tableau II-14 : Constantes d'équilibre utilisées à 300°C et 2000 bars dans notre étude et par Haas *et al.* (1995), et à 290°C et pression de saturation par Wood *et al.* (2002).

| Réactions | log K | | |
|---|-----------------------------------|---|--|
| | Notre étude 300°C et 2000 bars | Haas <i>et al.</i> , 1995 300°C et 2000 bars | Wood <i>et al.</i> , 2002 290°C et Psat (75 bars) |
| R1 $Na^+ + Cl^- = NaCl^\circ$ | 0.210 | 0.210 | 0.887 |
| R2 $Na^+ + OH^- = NaOH^\circ$ | -0.044 | -0.044 | 0.718 |
| R3 $Cl^- + H^+ = HCl^\circ$ | 0.112 | 0.112 | 1.052 |
| R4 $OH^- + H^+ = H_2O$ | 10.237 | 10.237 | 11.250 |
| R5 $H^+ + H_2PO_4^- = H_3PO_4^\circ$ | 3.327 | 3.327 | 4.127 |
| R6 $2 H^+ + HPO_4^{2-} = H_3PO_4^\circ$ | 11.043 | 11.043 | 12.921 |
| R7 $3 H^+ + PO_4^{3-} = H_3PO_4^\circ$ | 23.260 | 23.260 | 26.435 |
| R8 $2 H_3PO_4^\circ = H_4P_2O_7^\circ + H_2O$ | 0.237 | 0.237 | 0.088 |
| R9 $H^+ + H_3P_2O_7^- = H_4P_2O_7^\circ$ | 2.599 | 2.599 | 3.225 |
| R10 $2 H^+ + H_2P_2O_7^{2-} = H_4P_2O_7^\circ$ | 5.457 | 5.457 | 6.776 |
| R11 $3 H^+ + HP_2O_7^{3-} = H_4P_2O_7^\circ$ | 12.816 | 12.816 | 14.965 |
| R12 $4 H^+ + P_2O_7^{4-} = H_4P_2O_7^\circ$ | 24.421 | 24.421 | 27.449 |
| R13 $H_3PO_4^\circ + Nd(OH)_3^\circ = NdPO_4 + 3 H_2O$ | 16.000 | 16.000 | 14.200 |
| R14 $H_3PO_4^\circ + Nd(OH)_2^+ = NdPO_4 + 2 H_2O + H^+$ | 8.500 | / | / |
| R15 $H_3PO_4^\circ + Nd(OH)^{2+} = NdPO_4 + H_2O + 2 H^+$ | 7.100 | / | / |
| R16 $Nd^{3+} + H_2O = Nd(OH)^{2+} + H^+$ | / | -2.019 | -3.3 |
| R17 $Nd^{3+} + 2 H_2O = Nd(OH)_2^+ + 2 H^+$ | / | -6.231 | -8.4 |
| R18 $Nd^{3+} + 3 H_2O = Nd(OH)_3^\circ + 3 H^+$ | / | -11.330 | -13.9 |

Les solubilités calculées en utilisant les données de Haas *et al.* (1995) et celles de Wood *et al.* (2002) sont très proches de nos données expérimentales en milieu basique, mais ceci est inhérent au mode de calcul adopté qui ne permet donc que de mesurer l'effet des spéciations en milieu acide à neutre. Sur la **Figure II-42**, la solubilité observée en milieu acide est plus proche de celle calculée en utilisant la spéciation de Haas *et al.* (1995) que de celle calculée en utilisant la spéciation de Wood *et al.*

(2002). En particulier, nous ne retrouvons pas dans nos expériences la forte contribution de l'espèce Nd^{3+} prédite par le calcul en utilisant les données de Wood *et al.* (2002). Cependant, même si la spéciation de Haas *et al.* (1995) assure une meilleure reproduction de nos données expérimentales, elle ne permet pas de décrire convenablement la solubilité constante observée pour les pH compris entre 3 et 6 par rapport à la spéciation de Wood *et al.* (2002). Nos résultats semblent donc minimiser l'importance de l'espèce Nd^{3+} et surtout accorder une place plus grande à l'espèce $Nd(OH)_2^+$.

Cette discussion sur la spéciation du néodyme en solution peut être critique pour l'interprétation de nos expériences. En effet, une conséquence importante soulignée par Wood *et al.* (2002) est la différence de la solubilité de l'hydroxyde de néodyme pour les pH voisins de la neutralité ou basique suivant la spéciation retenue. La **Figure II-43** montre la solubilité calculée de $Nd(OH)_3(s)$ en utilisant les mêmes données thermodynamiques pour le solide et les données pour la spéciation du néodyme de Wood *et al.* (2002) et celles de Haas *et al.* (1995).

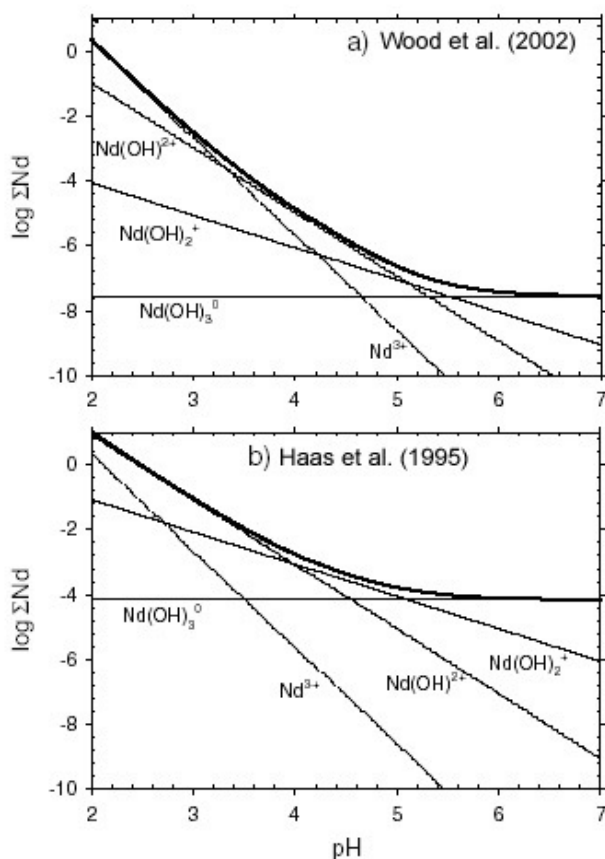


Figure II-43 : Solubilité calculée de $Nd(OH)_3(s)$ à 290 °C et pression de saturation **(a)** selon Wood *et al.* (2002) et **(b)** selon Haas *et al.* (1995) (figure 11 tirée de l'article de Wood *et al.*, 2002).

Avec les données de Haas *et al.* (1995) (**Figure II-43b**), la solubilité de l'hydroxyde de néodyme (élevée en milieu acide) est constante et voisine de $mNd = 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$ pour des pH voisins de la neutralité ou basique. Avec les données de Wood *et al.* (2002), la solubilité reste élevée en milieu acide et est constante en milieu neutre ou basique mais avec une valeur beaucoup plus basse que

précédemment, environ $mNd = 10^{-7.6} \text{ mol.kg}^{-1}$ (soit près de 4000 fois moins soluble que dans le premier calcul !). Ceci pose un éventuel problème dans nos expériences à 300°C. En effet, pour des pH compris entre 3 et 7, le minimum de solubilité de la monazite observé est de $mNd = 10^{-5.5} \text{ mol.kg}^{-1}$, soit entre les deux valeurs du minimum de solubilité de $Nd(OH)_3(s)$ calculées : $mNd = 10^{-4.5} \text{ mol.kg}^{-1}$ avec Haas *et al.* (1995) et $mNd = 10^{-7.65} \text{ mol.kg}^{-1}$ avec Wood *et al.* (2002) (**Figure II-43**). Dans ce dernier cas (*i.e.* Wood *et al.*, 2002), la monazite pourrait avoir une solubilité incongruente pour des températures inférieures ou égales à 300°C.

Or, la littérature récente (Firsching et Brune, 1991; Oelkers et Poitrasson, 2002; Seydoux-Guillaume *et al.*, 2002; Poitrasson *et al.*, 1996, 2000, 2004; Cetiner *et al.*, 2005) suggère que la dissolution de la monazite peut être incongruente. Les rapports non stœchiométriques $P/Nd > 1$ dans les solutions sont expliqués, soit par la présence de petites impuretés solubles riches en phosphate (restes de la synthèse des phosphates de Terres Rares), soit par la précipitation d'une phase moins soluble d'un minéral de Terres Rares et par conséquence, une solubilité résultante incongruente de la monazite. Dans les deux cas, la concentration totale en Terres Rares est inférieure à la concentration totale en phosphate. Ces deux hypothèses peuvent être cependant éliminées dans nos expériences.

La première (*impuretés riches en phosphore*) parce qu'en cas de dissolution de traces ou d'inclusions de flux riches en phosphore, les solubilités apparentes obtenues par la méthode par perte de masse devraient être importantes. Par contre, par la méthode de la dilution isotopique où la variation du rapport isotopique mesuré est fonction de la quantité de néodyme mise en solution, l'augmentation de la teneur en phosphore en solution, liée à la dissolution d'inclusions, conduirait à la diminution de la solubilité de la monazite (équation E1), c'est-à-dire la quantité de néodyme mise en solution (**Figure II-19**). On voit donc qu'il n'est pas évident de prédire l'effet potentiel de la mise en solution d'une inclusion à la fois sur la méthode par perte de masse et sur la méthode de dilution isotopique. Comme indiqué dans la section expérimentale, notre minéral de départ est synthétisé en utilisant la même méthode que dans l'étude de Poitrasson *et al.* (2004). Néanmoins, des monocristaux millimétriques sont employés au lieu de la poudre de monazite employée par Poitrasson *et al.* (2004) et Cetiner *et al.* (2005). Ces monocristaux sont soigneusement observés et choisis de façon à être exempts d'inclusions. Chacune de nos expériences est réalisée à l'aide d'un monocristal millimétrique de monazite et l'ensemble des résultats montre un comportement cohérent et un bon accord entre les données obtenues par perte de masse et celles obtenues par dilution isotopique (au moins au-dessus de 540°C). On peut donc raisonnablement écarter le problème d'une éventuelle contamination de la solution par des inclusions de flux riches en phosphore à haute température. La comparaison entre les deux méthodes n'est plus possible en-deçà de 540°C, car la méthode par perte de masse n'est plus assez sensible. Mais on peut considérer que, si l'on n'a pas de problèmes liés à des inclusions de flux à haute température, alors ce phénomène ne doit pas se produire à plus basse température.

La deuxième hypothèse (*précipitation d'une phase moins soluble que la monazite*) peut être rejetée pour les hautes températures. Dans le cas de la précipitation d'une phase de Terres Rares à la surface

du cristal de monazite, les résultats de solubilité par perte de masse devraient donner des solubilités plus basses que celles obtenues par dilution isotopique, ce qui n'est pas le cas. A plus basses températures, la comparaison entre les deux méthodes n'est plus possible. Notons quand même que dans le travail de Cetiner *et al.* (2005), la dissolution de la monazite est quasi-stœchiométrique (entre 25 et 150°C) dans les expériences réalisées en milieu chloré et aussi en présence de perchlorate (**Figure II-44**).

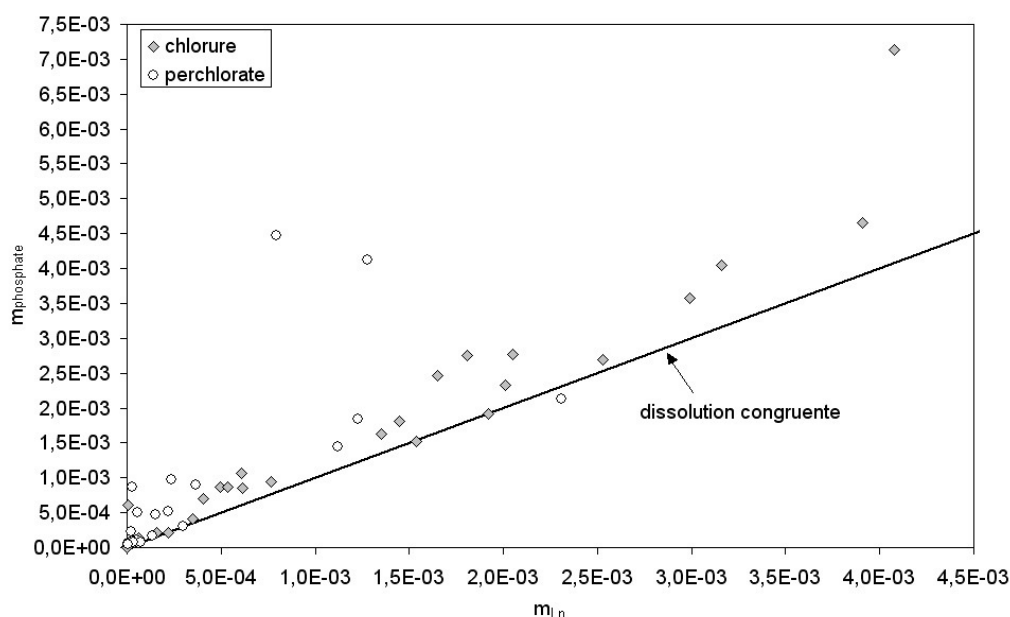
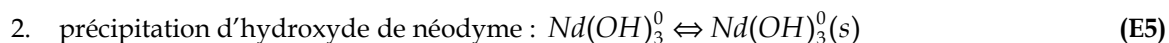
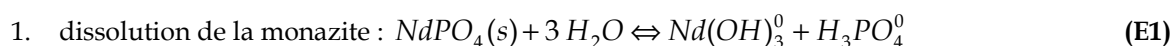


Figure II-44: Mesures de solubilité de $\text{NdPO}_4(s)$ de Cetiner *et al.* (2005) montrant la concentration totale en phosphate en fonction de la concentration totale en REE. La ligne droite représente la dissolution congruente (pente = 1).

Nous pouvons nous poser la question suivante pour nos expériences : que devrait-il se passer en cas de solubilité incongruente à basse température, c'est-à-dire si l'hydroxyde de Terres Rares est moins soluble que la monazite ?

Dans le cas de la précipitation d'une nouvelle espèce minérale, la composition chimique du système peut être décrite schématiquement par deux réactions :



Au départ, seule la réaction E1 se produit et la quantité de néodyme en solution est égale à la quantité de phosphate (dissolution congruente). La quantité de néodyme en solution va augmenter jusqu'à atteindre la saturation en $\text{Nd}(\text{OH})_3(s)$. A partir de ce moment, les deux réactions E1 et E5 entrent en jeu. Si la cinétique de formation de l'hydroxyde de néodyme n'est pas trop lente (ce que semblent montrer les expériences de synthèse à partir de l'oxyde Nd_2O_3 (Deberdt *et al.*, 1998 ; Wood *et al.*, 2002), la quantité de néodyme en solution ne va plus augmenter. Les nouvelles quantités

provenant de la dissolution de la monazite vont précipiter sous forme d'hydroxyde. Ceci va conduire à une dissolution plus importante de la monazite que dans le cas d'une dissolution congruente. Le système sera à l'équilibre quand les quantités de néodyme et de phosphate en solution satisferont aux deux équations. La quantité de néodyme en solution sera alors proche de la saturation en $Nd(OH)_3^0$ et la quantité en phosphore sera bien plus élevée. Elle est en fait représentative de la quantité de monazite dissoute. Dans ces conditions de solubilité incongruente, la teneur en néodyme mesurée par des méthodes de chimie classique (prélèvement et dosage de la solution) aura une valeur plus basse que celle qui correspondrait à la solubilité congruente de la monazite. Par contre, la quantité de néodyme passée en solution, déduite par la méthode de dilution isotopique, doit donner des valeurs plus hautes que celles qui correspondraient à la solubilité congruente de la monazite. En effet, cette méthode s'appuie sur la variation d'un rapport isotopique du néodyme qui est représentatif de la quantité de monazite dissoute et non pas de la quantité de néodyme en solution (ces deux valeurs étant bien similaires en cas de solubilité congruente). En fait, la **Figure II-13** montre que nos résultats expérimentaux obtenus à pH neutre, entre 300°C et 800°C, sont cohérents entre eux et s'alignent sur une droite dont le prolongement vers les basses températures est en bon accord avec la valeur calculée à 25°C, à partir des données expérimentales sur la monazite déterminées par Poitrasson *et al.* (2004). La monazite ne semble donc pas subir une solubilité incongruente de 800°C jusqu'à 300°C. Ceci est un autre argument en faveur d'une spéciation du néodyme en solution, privilégiant $Nd(OH)_2^+$ et $Nd(OH)_3^0$ (Haas *et al.*, 1995) au détriment de $Nd(OH)^{2+}$ (Wood *et al.*, 2002) (**Figure II-41**).

Par contre, les expériences réalisées à 200°C dans l'eau pure par la méthode de la dilution isotopique montre une forte augmentation de la solubilité semblable à celle attendue en cas de dissolution incongruente de la monazite (**Figure II-45**).

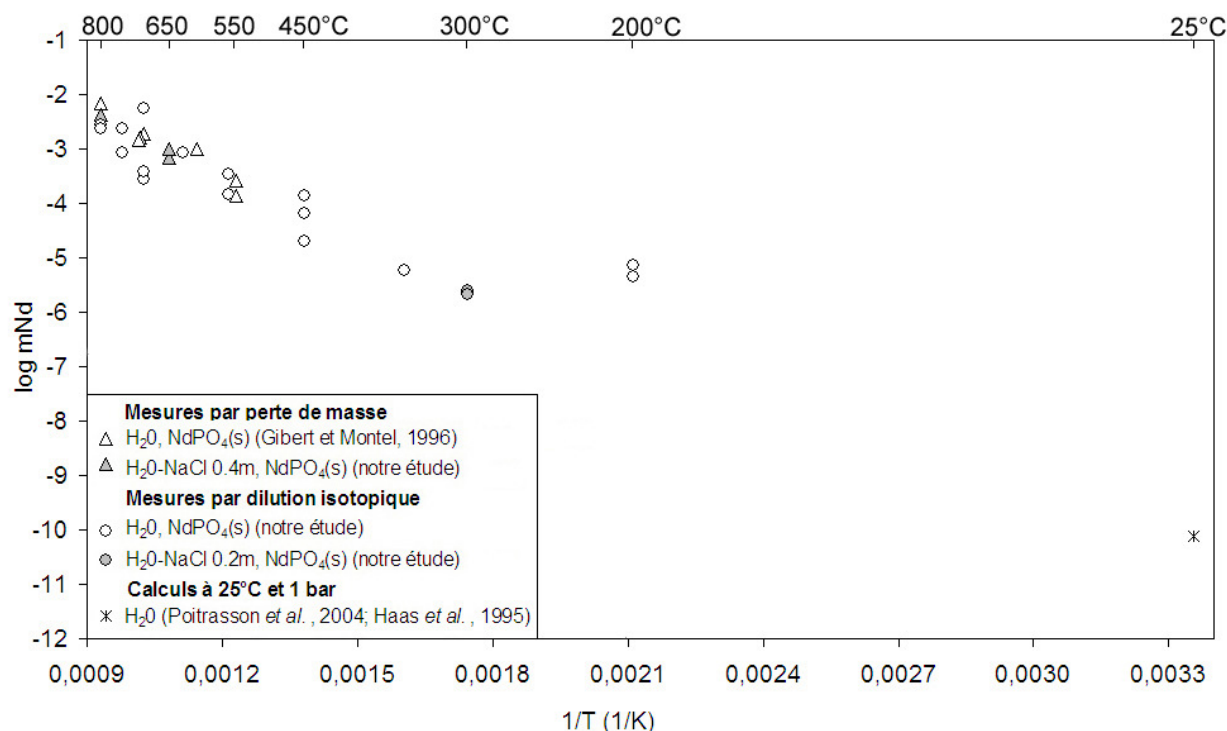
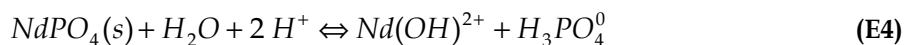
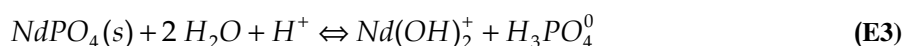
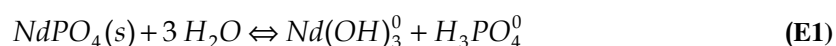


Figure II-45 : Mesures de solubilité de la monazite dans H_2O et dans $H_2O-NaCl$ pour des pH neutres, entre 300°C et 800°C à 2000 bars et solubilité calculée à 25°C et 1 bar avec les données de la monazite issue de Poitrasson *et al.* (2004) et les données sur les ions de Haas *et al.* (1995).

II.2.3. Évolution des constantes d'équilibre en fonction de la température

L'étude expérimentale a mis en évidence la contribution de trois espèces hydroxylées du néodyme en solution $Nd(OH)_3^0$, $Nd(OH)_2^+$ et $Nd(OH)^{2+}$. Ces espèces sont liées à la monazite par trois équilibres :



Les constantes d'équilibre sont déterminées pour l'ensemble des réactions à 300°C et 2000 bars. Seule la constante de la réaction E1 est connue à 650°C et 2000 bars et plus. En effet, l'espèce $Nd(OH)_3^0$ semble être dominante sur toute la gamme de pH étudiée (3.5 à 6). En utilisant les données thermodynamiques de la monazite issues de Poitrasson *et al.* (2004) et les données sur l'espèce $Nd(OH)_3^0$ issues de Haas *et al.* (1995), il est possible de calculer indépendamment de nos résultats expérimentaux la constante d'équilibre de la réaction E1 à 25°C et 1 bar. La réaction E1 est pseudo-isocoulombique, impliquant $\Delta Cp = 0$ (Lindsay, 1980) et $\Delta_r H^0$ qui doit être globalement constant. Ceci doit se traduire par une droite dans un diagramme du $\log K$ en fonction de $1/T$ (Figure II-46).

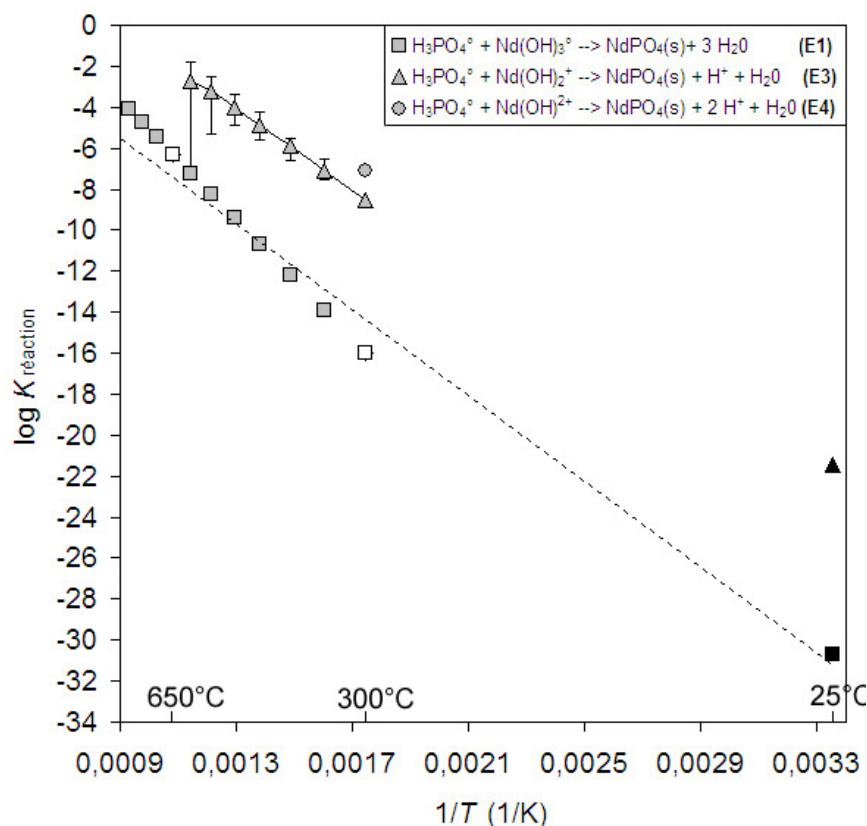


Figure II-46 : Log K des réactions E1, E2 et E3 en fonction de $1/T$. Les carrés blancs représentent les $\log K$ calculés à partir des données expérimentales de cette étude. Le carré et le triangle noirs représentent respectivement $\log K(E1)$ et $\log K(E3)$ à 25°C et 1 bar calculés à partir des données de la monazite de Poitrasson *et al.* (2004) et des données ioniques de Haas *et al.* (1995). Enfin, les triangles, carrés et rond gris sont les valeurs extrapolées (*cf.* texte et Tableau II-15).

On note une bonne corrélation linéaire entre les valeurs de $\log K(E1)$ dérivées à 650 et à 300°C de nos expériences et la valeur de $\log K(E1)$ calculée à 25°C. On peut donc facilement extrapoler les $\log K(E1)$ de 300 à 800°C. Entre 300 et 800°C la constante d'équilibre de la réaction E1 peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$\log K(E1) = -14664/T + 9.5845 \quad (\text{II-2-1})$$

avec T en Kelvins.

Connaissant la valeur de cette constante $K(E1)$ entre 300 et 650°C, on peut calculer la contribution de l'espèce $Nd(OH)_3^0$ à la solubilité mesurée en néodyme dans nos expériences à pH neutre. La différence entre la solubilité mesurée et la contribution calculée de l'espèce $Nd(OH)_3^0$ doit alors correspondre à la contribution de l'espèce $Nd(OH)_2^+$. En effet, la troisième espèce $Nd(OH)^{2+}$ ne semble être importante qu'à basse température et dans des conditions de pH très acides. On peut donc ajuster la valeur de $\log K(E3)$ entre 350 et 650°C. Il est évident que le calcul est plus contraint à basse température (là où l'espèce $Nd(OH)_2^+$ est dominante) qu'à haute température où $Nd(OH)_3^0$ devient

majoritaire. Pour rendre compte de cet effet, une valeur moyenne de $K(E3)$ est calculée et encadrée par deux autres valeurs correspondant au logarithme de la solubilité mesurée ± 0.25 . Les résultats de cet ajustement sont présentés sur la **Figure II-46**. Entre 650 et 550°C, la limite inférieure de l'ajustement du $\log K(E3)$ n'est pas contrainte, alors que sa limite supérieure est bien définie sur l'intervalle de températures considéré. La tendance pour le $\log K(E3)$ est donc bien définie vers les basses températures. Aussi, on peut calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction E3 à 25°C et 1 bar en utilisant les données thermodynamiques de Poitrasson *et al.* (2004) pour la monazite et celles de Haas *et al.* (1995) pour l'espèce $Nd(OH)_2^+$. La tendance observée entre 300 et 500°C pour le $\log K(E3)$ est en bon accord avec la valeur de la constante d'équilibre calculée à 25°C (**Figure II-46**). Le **Tableau II-15** donne les $\log K$ dérivés pour les deux réactions E1 et E3 entre 300 et 800°C.

Tableau II-15 : Log K dérivés pour les réactions E1 et E3 entre 300 et 800°C, à 2000 bars.

| T°C | log $K(E1)$ | log $K(E3)$ |
|-----|---|--|
| | $H_3PO_4^o + Nd(OH)_3^o \rightarrow NdPO_{4(s)} + 3 H_2O$ | $H_3PO_4^o + Nd(OH)_2^+ \rightarrow H^+ + NdPO_{4(s)} + H_2O$ (SHO88/97) |
| 300 | -16,0 | -8,5 |
| 350 | -13,9 | -7,1 |
| 400 | -12,2 | -5,9 |
| 450 | -10,7 | -4,9 |
| 500 | -9,4 | -4 |
| 550 | -8,2 | -3,2 |
| 600 | -7,2 | -2,7 |
| 650 | -6,3 | |
| 700 | -5,5 | |
| 750 | -4,7 | |
| 800 | -4,1 | |

A titre de vérification, nous avons calculé la solubilité de la monazite en fonction de la température à 2000 bars, pour $mNa = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$ et pH neutre, à partir des $\log K$ du **Tableau II-15**. La **Figure II-47** montre un bon accord entre la solubilité calculée et la solubilité observée. Ce calcul montre aussi que l'espèce $Nd(OH)_3^0$, mineure à 300°C et pour des pH neutres, devient dominante vers 570°C et domine la spéciation du néodyme en solution à plus haute température, pour les pH voisins de la neutralité (**Figure II-48**).

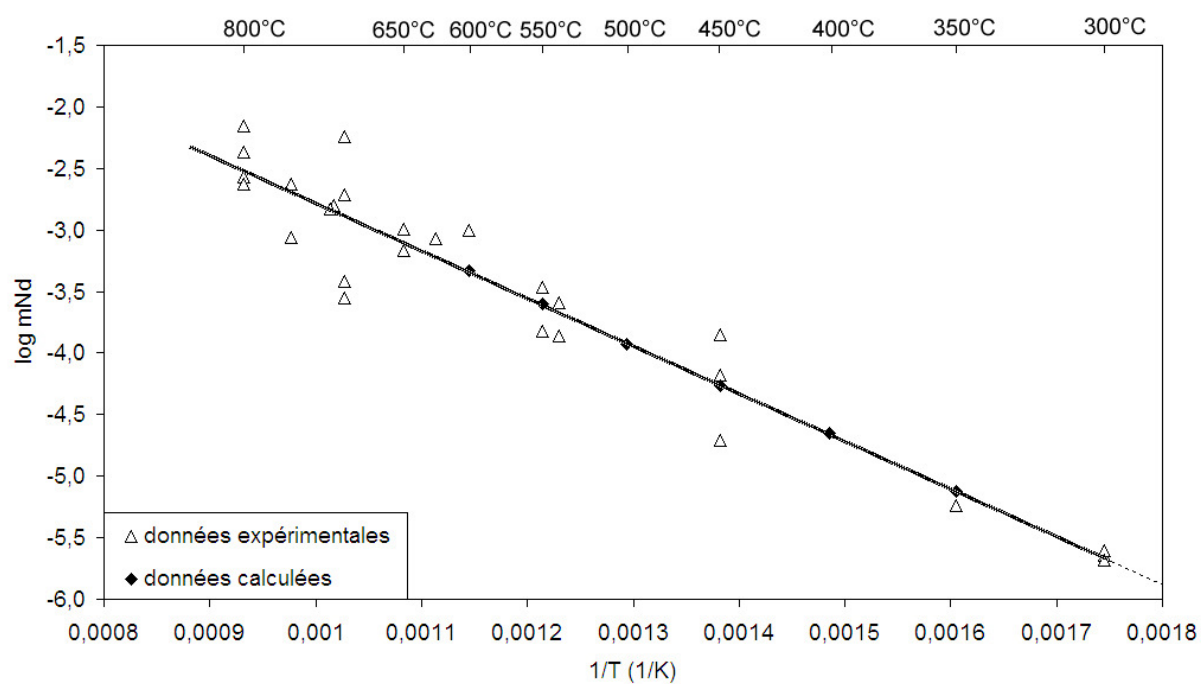


Figure II-47 : Comparaison entre nos données expérimentales de solubilité et les données calculées à partir de l'équation (II-2-1).

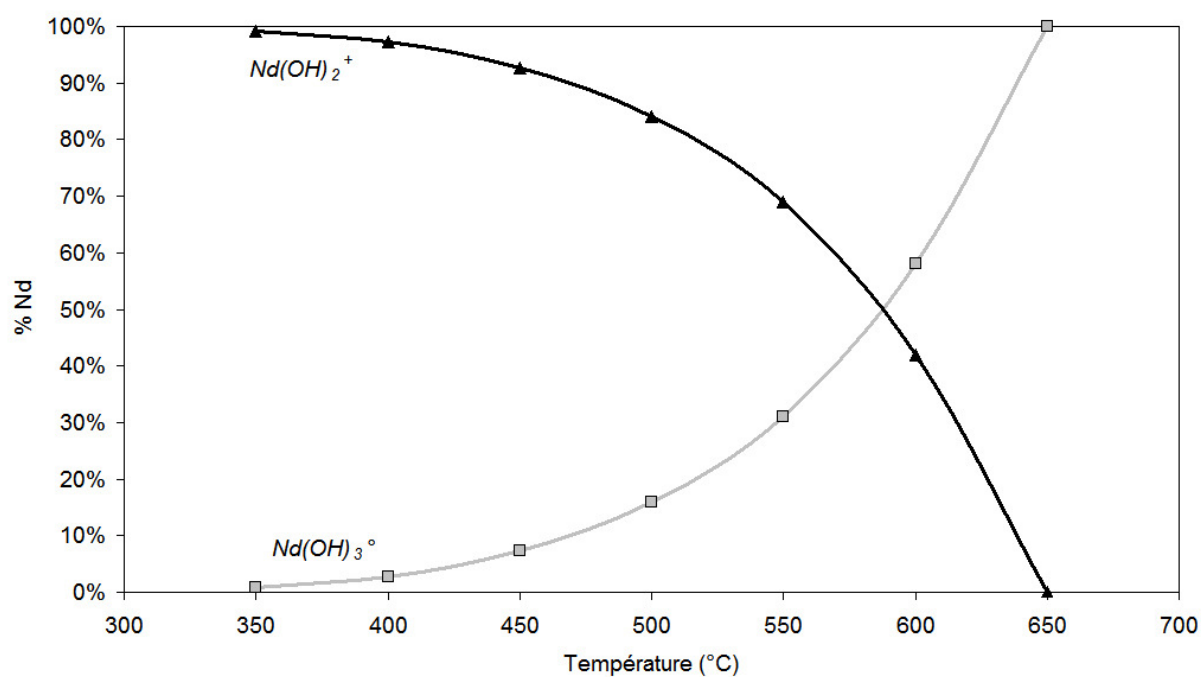


Figure II-48 : Distribution des espèces hydroxylées du néodyme en fonction de la température, à 2000 bars, pH = 5 et $mNa = 0.2 \text{ mol.kg}^{-1}$.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES DE LA PARTIE II

Bilan

Cette étude de la solubilité de la monazite est la première du genre réalisée à haute température et haute pression, dans des conditions de pH proches de celles régnant dans la croûte terrestre. En effet, les précédentes études (Poitrasson *et al.*, 2004 ; Cetiner *et al.*, 2005) étaient réalisées à des températures inférieures (entre 150 et 300°C) et à des pH plus acides, ce qui ne permettait pas d'extrapoler directement les résultats à des pH proches de la neutralité.

Notre étude est réalisée sur une large gamme de température, entre 300 et 800°C dans l'eau pure, puis dans $H_2O \pm NaCl$, et en faisant une étude complète de la spéciation du néodyme en solution à 650 et 300°C pour une pression de 2000 bars. Deux méthodes indépendantes ont été utilisées : une méthode *classique* par perte de masse et une nouvelle méthode basée sur la dilution isotopique. Ces deux méthodes conduisent à des résultats similaires validant d'une part, la méthode de la dilution isotopique appliquée à la mesure de solubilité et attestant d'autre part, de la solubilité congruente de la monazite pour des températures supérieures à 550°C et jusqu'à probablement 300°C. La sensibilité de la méthode de la dilution isotopique permet de réaliser des expériences à relativement basse température (< 540°C) et dans des conditions pour lesquelles la solubilité de la monazite est faible (pH neutres), contrairement à la méthode par perte de masse.

La monazite a une solubilité prograde sur l'intervalle de température 300-800°C et pour des pH voisins de la neutralité. Les résultats de cette étude sont en bon accord avec l'étude de Ayers et Watson (1991) réalisée à très haute température ($\geq 1000^\circ\text{C}$) et haute pression ($\geq 10\,000$ bars), et avec la solubilité de la monazite calculée à 25°C et 1 bar, à partir des données thermodynamiques de Poitrasson *et al.* (2004) pour la monazite et des données ioniques de Haas *et al.* (1995).

L'étude montre que dans des solutions jusqu'à 2 mol.kg⁻¹ NaCl, la contribution des complexes chlorurés est négligeable. A 650°C et 2000 bars, les études de la spéciation du néodyme en solution montrent la prédominance d'une espèce neutre du type hydroxyde : $Nd(OH)_3^\circ$. A 300°C et 2000 bars, des espèces chargées font leur apparition : $Nd(OH)_2^+$ et $Nd(OH)^{2+}$. Nos expériences réalisées à pH acides sont en accord raisonnable avec l'étude expérimentale de Poitrasson *et al.* (2004) réalisée à pH = 2, avec seulement 1 unité log d'écart. Par contre, la variation de la solubilité de la monazite en fonction du pH semble indiquer une contribution plus forte de l'espèce $Nd(OH)_2^+$ par rapport à celle prévue dans la littérature (Haas *et al.*, 1995 ; Wood *et al.*, 2002), et nos mesures ne semblent pas montrer la présence de l'espèce Nd^{3+} jusqu'à des pH très acides. Notre spéciation obtenue à 300°C est voisine de celle prévue par Haas *et al.* (1995), mais diffère de celle établie par Wood *et al.* (2002).

L'ensemble de notre étude permet de dériver les log K des deux réactions de solubilité de la monazite entre 800 et 300°C, à 2000 bars.

Perspectives

L'étude de la solubilité de la monazite peut être explorée à plus basse température (entre 100 et 300°C), grâce à la méthode de la dilution isotopique, mais celle-ci doit être faite en liaison avec l'étude de la solubilité de l'hydroxyde de néodyme pour confirmer ou infirmer la possibilité d'une solubilité incongruente de la monazite à basse température et pour des pH voisins de la neutralité. Notre étude réalisée sur le pôle pur néodyme de la monazite ($NdPO_4$) peut être étendue à d'autres Terres Rares comme le gadolinium $GdPO_4$ et l'ytterbium $YbPO_4$ (xénotime). L'influence d'autres ligands comme le fluor ou le CO_2 doit être envisagée dans la mobilité des terres rares. En effet, l'influence du fluor est déjà largement débattue dans la littérature. Certaines études soulignent un rôle prépondérant dans le transport des Terres Rares (Jamtveit et Hervig, 1994 ; Pan et Fleet, 1996). Une illustration de ce phénomène est donnée par l'étude de Salvi et Williams-Jones (1996) du pluton de Strange Lake, Labrador, qui permet d'attribuer les fortes concentrations en Zr, Y et Terres Rares à la formation de complexes entre ces éléments et le fluor durant l'altération hydrothermale du gisement. En revanche, des expériences de solubilité de $LaPO_4$, $GdPO_4$ et $YbPO_4$ réalisées dans des liquides haplogranitiques saturé en eau contenant 0 à 6 % de fluor, à 800°C et 2000 bars (Keppler, 1993) montrent que les solubilités des phosphates de Terres Rares sont indépendantes de la teneur en fluor, et augmentent très fortement en allant du $LaPO_4$, $GdPO_4$ et $YbPO_4$, expliquant l'enrichissement en H.R.E.E. dans les granites très évolués. De même, il est important d'étudier le rôle du CO_2 car le système $H_2O-NaCl-CO_2$ représente le système géologique le plus important. Il existe des preuves de la mobilité des Terres Rares dans les carbonatites¹, dans les zones de subduction, et les fluides généralement associés à cette métasomatose intense sont riches en CO_2 . De plus, l'existence de complexes carbonatés de Terres Rares à basses température et pression est connue. Enfin, comme nous l'avons précisé, les résultats de notre étude s'appuient, notamment, sur les données thermodynamiques des espèces phosphatées. Or, il serait bon d'obtenir des données thermodynamiques sur les espèces polyphosphatées à haute température. D'une façon générale, les études expérimentales sur les ions à haute température sont importantes afin de permettre une meilleure prédiction du modèle H.K.F.

Notre étude a montré la validité de la méthode de la dilution isotopique appliquée à la mesure de solubilité. Cette dernière pourrait être appliquée là où les méthodes classiques sont difficiles à mettre en œuvre.

Enfin, la détermination de la solubilité de la monazite doit permettre d'appréhender la mobilité des Terres Rares en milieu naturel : comparaison entre granite spécialisé (hyper-alumineux) et non spécialisé, comportement des Terres Rares lors d'altération hydrothermale (application possible aux gisements de talc). Ces données doivent permettre d'évaluer le comportement des matrices minérales à monazite pour le stockage géologique en profondeur des déchets nucléaires.

¹ Roche magmatique grenue, à grands cristaux de carbonates, issue de magma enrichi en CO_2 et Ca (Foucault et Raoult, 2000).

CONCLUSION GÉNÉRALE & PERSPECTIVES

L'ensemble de nos travaux expérimentaux (*Étude des propriétés thermodynamiques standard et La solubilité du pôle pur NdPO_4 de la monazite*) a pour ambition d'améliorer la prédiction actuelle du modèle Helgeson-Kirkham-Flowers (H.K.F.) sur le comportement des lanthanides en solution, à haute température et haute pression. Même si la liaison entre nos deux parties expérimentales n'est pas directe, les données obtenues peuvent, en principe, être combinées pour faire évoluer les systèmes prédictifs comme H.K.F.

Nos résultats concernant les propriétés volumiques et calorimétriques des triflates de lanthanides, de l'acide triflique et du triflate de sodium, obtenus sur une large gamme de température et de pression (jusqu'à 300°C et 30 MPa) peuvent définir de nouveaux paramètres H.K.F. pour l'ensemble des cations lanthanides. Par le fait que l'investissement au niveau du travail expérimental était substantiel, il n'a pas été possible d'arriver à ce but. L'obtention de nouveaux paramètres H.K.F. est, en effet, un travail demandant une familiarité avec le modèle. Les géochimistes exploitent de façon singulière les données volumiques et calorimétriques afin d'ajuster les paramètres qui sont liés les uns aux autres par diverses relations. Notre étude permet la révision de la dépendance de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température et de la pression pour l'ensemble des lanthanides, et non pour chacun d'entre eux. Cependant, comme les cations lanthanides ont leurs valeurs propres pour $\Delta_f G^0$ et S^0 à la température et pression de référence ($T_r = 298.15 \text{ K}$, $p_r = 1 \text{ bar}$), ils se comportent donc chacun de manière spécifique en ce qui concerne leurs propriétés thermodynamiques intégrales (comme G_f^0). Les nouveaux paramètres ainsi déterminés permettront de calculer la solubilité du pôle pur de la monazite $\text{NdPO}_4(\text{s})$ et de la comparer à nos valeurs expérimentales. Enfin, les données de solubilité de la monazite couplées aux données thermodynamiques du cation Nd^{3+} permettront notamment de réajuster les paramètres H.K.F. pour les hydroxydes de néodyme, paramètres compilés actuellement par Haas *et al.* (1995).

Dans cette perspective, il sera possible de mieux prévoir le comportement des lanthanides, ainsi que celui des hydroxydes de Terres Rares aux températures et pressions élevées.

BIBLIOGRAPHIE

A

- Anderson G.M. et Crerar D.A. (1993). Thermodynamics in geochemistry: the equilibrium model. Oxford: 588 p.
- Anthony J.W. (1957). "Hydrothermal synthesis of monazite." *The American Mineralogist* 42: 904-.
- Archer D.G. et Wang P. (1990). "The dielectric constant of water and Debye-Hückel limiting slopes." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 19: 371-411.
- Archer D.G. (1992). "Thermodynamic properties of NaCl + H₂O system: II. Thermodynamic properties of NaCl(aq), NaCl-2 H₂O(cr), and phase equilibria." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 21(4): 793-826.
- Ayers J.C. et Watson E.B. (1989). "Solubility of accessory minerals in H₂O at upper mantle conditions." *E.O.S.* 70(15): 506.
- Ayers J.C. et Watson E.B. (1991). "Solubility of apatite, monazite, zircon, and rutile in supercritical aqueous fluids with implications for subduction zone geochemistry." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A* 335: 365-375.
- Ayers J.C., Brenan J.B., Watson E.B., Wark D.A. et Minarik W.G. (1992). "A new capsule technique for hydrothermal experiments using the piston-cylinder apparatus." *American Mineralogist* 77 : 1080-1086.

B

- Baes C.F. et Mesmer R.E. (1976). The hydrolysis of cations. Wiley. New York.
- Ballerat-Busserolles K., Ford T.D., Call T.G. et Woolley E.M. (1999). "Apparent molar volumes and heat capacities of aqueous acetic acid and sodium acetate at temperatures from T= 278.15 K to T= 393.15 K at the pressure 0.35 MPa." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 31(6): 741-762.
- Ballerat-Busserolles K., Sedlbauer J. et Majer V. (sous presse). "Standard thermodynamic properties of H₃PO₄(aq) over a wide range of temperatures and pressures." *Journal of Physical Chemistry B*.
- Barnes H.L. (1979). "Solubilities of ore minerals". In Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd ed. Barnes H. L., Wiley: 405-461.
- Bau M. (1996). "Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect." *Contributions to Mineralogy and Petrology* 123(3): 323-333.

- Bauer N. et Lewin S.Z. (1959) "Determination of density. " In Techniques of Organic Chemistry, Volume I : Physical Methods of Organic Chemistry, 3rd ed. ; Weissburger A., Ed. ; Interscience Publishers : New York. Part IA, pp. 131-190.
- Beams J.W. et Clarke A.M. (1962). "Magnetic suspension balance method for determining densities and partial specific volumes." *Review of Scientific Instruments* 33(7): 750-753.
- Beattie J.A., Blaisdell B.E., Kaye J., Gerry H.T. et Johnson C.H. (1941). *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* 74: 371.
- Bethke C.M. (1994). "The Geochemist's Workbench™, version 2.0, A Users Guide to Rxn, Act2, Tact, React, and Gtplot". In Hydrogeology Program. University of Illinois.
- Boatner L.A. et Sales B.C. (1988). "Monazite". In Radioactive waste forms for the future. Lutze W. et Ewing R.C., Amsterdam, Elsevier: 495-564.
- Boettcher A.L. et Kerrick D.M. (1971). "Chapter 6: Temperature calibration in cold-seal pressure vessels". In Researches techniques for high pressure and high temperature.
- Born M. (1920). "Volumen und Hydratationswärme der Ionen." *Z. Phys.* 1: 45-48.
- Bowers T.S. et Helgeson H.C. (1983). "Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H₂O-CO₂-NaCl on phase relations in geologic systems: Equation of state for H₂O-CO₂-NaCl fluids at high pressures and temperatures". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47(7): 1247-1275.
- Braun I., Montel J.-M. et Nicollet C. (1998). "Electron microprobe dating of monazites from high-grade gneisses and pegmatites of the Kerala Khondalite Belt, southern India." *Chemical Geology* 146: 65-85.
- Brimhall G.H. et Crerar D. (1987). "Ore fluids: magmatic to supergene". In Modeling of Geological Materials: Minerals, Fluids and Melts. Carmichael I. et Eugster H., Mineralogical Society of America 17: 235-321.
- Brown P.E. (1989). "FLINCOR: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid-inclusion data." *American Mineralogist* 74: 1390-1393.
- Byrne R.H. et Kim K.-H. (1990). "Rare earth element scavenging in seawater." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54(10): 2645-2656.

C

- Castet S., Dandurand J.-L., Schott J. et Gout R. (1993). "Boehmite solubility and aqueous aluminium speciation in hydrothermal solutions (90-350°C): experimental study and modeling." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 4869-4884.
- Cesbron F. (1989). "Mineralogy of the rare-earth elements". In Lanthanides, Tantalum and Niobium. Mineralogy, geochemistry, characteristics of primary ore deposits, prospecting, processing, and applications. Möller P., Cerny P. et Saupe F., Berlin Heidelberg New York, Springer-Verlag: 3-26.

- Cetiner Z.S., Wood S.A. et Gammons C.H. (2005). "The aqueous geochemistry of the rare earth elements. Part XIV. The solubility of rare earth element phosphates from 23 to 150°C." *Chemical Geology* 214: 147-169.
- Charles R.W. et Vidale R. (1982). "Temperature calibration of a new rapid quench vessel." *The American Mineralogist* 67: 175-179.
- Chen Z. et Detellier C. (1992). "Interactions of La(III) with anions in aqueous solutions. A ^{139}La NMR study." *Journal of Solution Chemistry* 21(9): 941-952.
- Choppin G.R. (1971). "Structure and thermodynamics of lanthanide and actinide complexes in solution." *Pure and Applied Chemistry* 27(1-2): 23-41.
- Criss C.M. et Millero F.J. (1999). "Modeling heat capacities of high valence-type electrolyte solutions with Pitzer's equations." *Journal of Solution Chemistry* 28(7): 849-863.

D

- Deberdt S., Castet S., Dandurand J.-L., Harrichoury J.-C. et Louiset I. (1998). "Experimental study of $\text{La}(\text{OH})_3$ and $\text{Gd}(\text{OH})_3$ solubilities (25 to 150°C), and La-acetate complexing (25 to 80°C)." *Chemical Geology* 151: 349-372.
- Debye P.P. et Hückel E. (1923). "The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena." *Physik. Z.* 24 : 185-206.
- Deer W.A., Howie R.A. et Zussman J. (1997). Rock-forming minerals. 1B: Disilicates and ring silicates. The Geological Society.
- DellaValle R. S. (1975). Uranium mineralization in Lehmi County, Idaho. The City University of New York, Queens' College: 125 p.
- Devidal J.-L., Gibert F., Kieffer B., Pin C. et Montel J.-M. (1998). "A new method for solubility measurement: application to NdPO_4 system in H_2O - NaCl - HCl hydrothermal fluids." *Mineralogical Magazine* 62A: 375-376.
- Drake M. J. et Weill D. F. (1975). "Partition of Sr, Ba, Ca, Y, Eu^{2+} , Eu^{3+} , and other REE between plagioclase feldspar and magmatic liquid : an experimental study." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39: 689-712.

E

- Ewing R.C. (2001). "The design and evaluation of nuclear-wasteforms: clues from mineralogy." *The Canadian Mineralogist* 39: 697-715.

F

- Fernández-Prini R.J., Corti H.R. et Japas M.L. (1992). High temperature aqueous solutions: thermodynamic properties. Boca Raton, CRC Press.
- Firsching F.H. et Brune S.N. (1991). "Solubility products of trivalent rare-earth phosphates." *The Journal of Chemical Engineering Data* 36(1): 93-95.
- Foucault et Raoult (2000). Dictionnaire de géologie. Dunod.
- Fryer B.J. et Taylor R.P. (1987). "Rare-earth element distributions in uraninites: implications for ore genesis." *Chemical Geology* 63(1-2): 101-108.

G

- Gammons C.H., Wood S.A. et William-Jones A.E. (1996). "The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: VI. Stability of neodymium chloride complexes from 25 to 300°C." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(23): 4615-4630.
- Gammons C.H., Wood S.A. et Youning L. (2002). "Complexation of the rare earth elements with aqueous chloride at 200°C and 300°C and saturated water vapor pressure". In Water-Rock Interaction, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry: A Tribute to David A. Crerar. Hellmann R. et Wood S.A., St-Louis MO, The Geochemical Society. Special Publication N°7: 191-207.
- Gavrilova L.K. et Turanskaya R.V. (1958). "Distribution of rare earth in rock-forming and accessory minerals of certain granites." *Geochemistry* 2: 163-170.
- Gibert F. et Montel J.-M. (1996). "Étude expérimentale de la solubilité de la monazite dans des fluides à H₂O-CO₂". In Réunion des Sciences de la Terre 16. Orléans.
- Gildseth W.M., Habenschuss A. et Spedding F.H. (1975). "Densities and thermal expansion of some aqueous rare earth chloride solutions between 5° and 80°C. I. LaCl₃, PrCl₃, and NdCl₃." *The Journal of Chemical Engineering Data* 20(3): 292-309.
- Grauch (1989). Rare earth elements in metamorphic rocks. Geochemistry and mineralogy of rare earth element. Lipin B.R. et McKay G.A., Mineralogical Society of America: 147-167.

H

- Haas J.R., Shock E.L. et Sassani D.C. (1995). "Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(21): 4329-4350.
- Haar L., Gallagher J.S. et Kell G.S. (1984). NBS/NRC Steam Tables. Hemisphere Publishing Corporation, New York: 320 p.

- Habenschuss A. et Spedding F.H. (1976). "Densities and thermal expansion of some aqueous rare earth chloride solutions between 5 and 80°C. II. SmCl_3 , GdCl_3 , DyCl_3 , ErCl_3 , and YbCl_3 ." *The Journal of Chemical Engineering Data* 21(1): 95-113.
- Hakin A.W., Daisley D.C., Delgado L., Liu J.L., Marriott R.A., Marty J.L. et Tompkins G. (1998). "Volumetric properties of glycine in water at elevated temperatures and pressures measured with a new optically driven vibrating-tube densimeter." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 30: 583-606.
- Hakin A.W., Lukacs M.J., Liu J.L., Erickson K. et Madhavji A. (2003a). "The volumetric and thermochemical properties of $\text{Y}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$, $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$, $\text{Dy}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$, and $\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$ at $T=(288.15, 298.15, 313.15, \text{ and } 328.15) \text{ K}$ and $p=0.1 \text{ MPa}$." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 35(5): 775-802.
- Hakin A.W., Lukacs M.J., Liu J.L. et Erickson K. (2003b). "The volumetric and thermochemical properties of $\text{YCl}_3(\text{aq})$, $\text{YbCl}_3(\text{aq})$, $\text{DyCl}_3(\text{aq})$, $\text{SmCl}_3(\text{aq})$, and $\text{GdCl}_3(\text{aq})$ at $T=(288.15, 298.15, 313.15, \text{ and } 328.15) \text{ K}$ and $p=0.1 \text{ MPa}$." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 35(11): 1861-1895.
- Hakin A.W., Lukacs M.J. et Liu J.L. (2004a). "Densities and apparent molar volumes of $\text{HClO}_4(\text{aq})$ and $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$ at elevated temperatures and pressures." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 36: 759-772.
- Hakin A.W., Liu J.L., Erickson K. et Munoz J.-V. (2004b). "Apparent molar heat capacities and apparent molar volumes of $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$, $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$, $\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$, and $\text{Tm}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$ at $T=(288.15, 298.15, 313.15, \text{ and } 328.15) \text{ K}$ and $p=0.1 \text{ MPa}$." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 36: 773-786.
- Hakin A.W., Liu J.L., Erickson K., Munoz J.-V. et Rard J.A. (2005). "Apparent molar volumes and apparent molar heat capacities of $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$, $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$, and $\text{Y}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ at $T=(288.15, 298.15, 313.15, \text{ and } 328.15) \text{ K}$ and $p=0.1 \text{ MPa}$." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 37: 153-167.
- Harrison T.M., Catlos E.J. et Montel J.-M. (2002). "U-Th-Pb dating of phosphate minerals". In Phosphates - Geochemical, Geobiological, and Materials Importance. Kohn M.J., Rakovan J. et Hugues J.M. 48: 523-558.
- Harvie C.E. et Weare J.H. (1980). "The prediction of mineral solubilities in natural waters, the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system from zero to high concentration at 25°C." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44: 981-997.
- Harvie C.E., Møller N. et Weare J.H. (1984). "The prediction of mineral solubilities in natural waters, the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48: 723-751.
- Helgeson H.C. (1969). "Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures." *American Journal of Science* 267: 729-804.

- Helgeson H.C. et Kirkham D.H. (1974). "Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high-pressures and temperatures. I. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent." *American Journal of Science* 274: 1089-1198.
- Helgeson H.C. et Kirkham D.H. (1976). "Theoretical prediction of thermodynamic properties of aqueous electrolytes at high-pressures and temperatures. III. Equation of state for aqueous species at infinite dilution." *American Journal of Science* 276(2): 97-240.
- Helgeson H.C., Kirkham D.H. et Flowers G.C. (1981). "Theoretical predictions of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients and apparent molal and standard and relative partial properties to 600°C and 5 kbars." *American Journal of Science* 281(10): 1249-1516.
- Hill P.G. (1990). "A unified fundamental equation for the thermodynamic properties of H₂O." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 19: 1233-1274.
- Hnedkovsky L., Hynek V., Majer V. et Wood R.H. (2002). "A new version of differential flow heat capacity calorimeter; tests of heat loss corrections and heat capacities of aqueous NaCl from 300 to 623 K." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 34: 755-782.
- Hovey J.K., Hepler L.G. et Tremaine P.R. (1988a). "Apparent molar heat capacities and volumes of aqueous HClO₄, HNO₃, (CH₃)₄NOH and K₂SO₄ at 298.15 K." *Thermochimica Acta* 126(15): 245-253.
- Hovey J.K., Hepler L.G. et Tremaine P.R. (1988b). "Thermodynamics of aqueous aluminate ion: standard partial molar heat capacities and volumes of Al(OH)₄(aq) from 10 to 55°C." *The Journal of Physical Chemistry* 92: 1323-1332.
- Humphries S.E. (1984). "The mobility of the rare earth elements in the crust, chap.9". In Rare earth element geochemistry. Henderson P. ed., New York, Elsevier: 317-342.
- Hynek V., Obsil M., Majer V., Quint J. et Grolier J.-P.E. (1997). "A vibrating tube flow densimeter for measurements with corrosive solutions at temperatures up to 723 K and pressures up to 40 MPa." *International Journal of Thermophysics* 18(3): 719-732.

J

- Jamtveit B. et Hervig R.L. (1994) " Constraints on transport and kinetics in hydrothermal systems from zoned garnet crystals." *Science* 263: 505-508.
- Johnson J.W., Oelkers E.H. et Helgeson H.C. (1992). "SUPCRT 92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000°C." *Computers and Geosciences* 18(7): 899-947.

K

- Kawabe I. (1992). "Lanthanide tetrad effect in the Ln^{3+} ionic radii and refined spin-pairing energy theory." *Geochemical Journal* 26: 309-335.
- Kawabe I. (1996) "Convex tetrad effect variations in REE abundances of "North American shale composite" and "Post-Archean Australian average shale." " *Geochemical Journal* 30, 149-153.
- Kawabe I., Toriumi T., Ohta A. et Miura N. (1998) "Monoisotopic REE abundances in seawater and the origin of seawater tetrad effect. " *Geochemical Journal* 32, 213-229.
- Keppler H. (1993). "Influence of fluorine on the enrichment of high field strength trace elements in granitic rocks." *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 114: 479-488.
- Kerrick D.M. (1987). "Chapter 12: Cold-seal systems". In Hydrothermal experimental techniques. Ulmer G.C. et Barnes H.L.Jr, New-York, Wiley: 293-323.
- Kharaka Y.K., Gunter W.D., Aggarwal E.H., Perkins E.H. et DeBraal J.D. (1988). SOLMNEQ.88, a computer program for geochemical modeling of water-rock interactions. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report: 88-4227.
- Kosterin A. V. (1959). "The possible modes of transport of the rare earths by hydrothermal solutions." *Geochemistry International* 4: 381-387.
- Kratky O., Leopold, H. et Stabinger H. (1969). "Density determination of liquids and gases to an accuracy of 10^{-6}g/cm^3 , with a sample volume of only 0.6 cm^3 ." *Zeitschrift für Angewandte Physik* 27(4): 273-277.
- Kwack T. A. P. et Abeysinghe P. B. (1987). "Rare earth and uranium minerals presents as daughter crystals in fluid inclusion, Mary Kathleen U-REE skarns, Queensland, Australia." *Mineralogical Magazine* 51(5): 665-670.

L

- Lamb A.B. et Lee R.E. (1914). "New precise method for determining densities of liquids." *Journal of the American Chemical Society* 35: 1666-1693.
- Lee J.H. et Byrne R.H. (1991). "Examination of comparative rare-earth element complexation behavior using linear free-energy relationships." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(3): 1127-1137.
- Lewis A.J., Komninou A., Yardley B.W.D. et Palmer M.R. (1997). "Rare earth element speciation in geothermal fluids from Yellowstone National Park, Wyoming, USA." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(4): 657-663.
- Lindsay W.T. Jr (1980). "Estimation of concentration quotients for ionic equilibria in high temperature water: The model substance approach". In Proc. Intl. Water. Conf. 41: 284-294.

M

- Majer V., Hui L., Crovetto R. et Wood R.H. (1991). "Volumetric properties of aqueous 1-1 electrolyte solutions near and above the critical temperature of water. I. Densities and apparent molar volumes of NaCl(aq) from 0.0025 mol.kg⁻¹ to 3.1 mol.kg⁻¹, 604.4 K to 725.5 K, and 18.5 MPa to 38.0 MPa." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 23: 213-229.
- Majer V., Sedlbauer J. et Wood R.H. (2004). "Calculation of standard thermodynamic properties of aqueous electrolytes and nonelectrolytes". In Aqueous systems at elevated temperatures and pressures: Physical chemistry in water, steam and hydrothermal solutions. Palmer D.A., Fernandez-Prini R. et Harvey A.H., Elsevier: 99-147.
- Marinova L.A. et Yaglov V.N. (1976). "Thermodynamic characteristics of lanthanide phosphates." *Russian Journal of Physical Chemistry* 50: 477.
- Marriott R.A., Hakin A.N. et Rard J.A. (2001). "Apparent molar heat capacities and apparent molar volumes of Y₂(SO₄)₃(aq), La₂(SO₄)₃(aq), Pr₂(SO₄)₃(aq), Nd₂(SO₄)₃(aq), Eu₂(SO₄)₃(aq), Dy₂(SO₄)₃(aq), Ho₂(SO₄)₃(aq), and Lu₂(SO₄)₃(aq) at T=298.15 K and p=0.1 MPa." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 33(6): 643-687.
- Masuda A. et Ikeuchi Y. (1979). "Lanthanide tetrad effect observed in marine environment." *Geochemical Journal* 13 : 19-22
- Masuda A., Kawakami O., Dohmoto Y. et Takenaka T. (1987). "Lanthanide tetrad effects in nature: two mutually opposite types, W and M." *Geochemical Journal* 21: 119-124.
- Mayer S.W. et Schwartz S.D. (1950). "The association of cerous ion with sulfite, phosphate and pyrophosphate ions." *Contribution from the chemistry division, naval radiological defense laboratory* 72: 5106-5110.
- Mc Lennan S.M. (1994). "Rare earth element geochemistry and the "tetrad" effect." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(9): 2025-2033.
- Merck E. (1964). Méthodes d'analyses complexométriques par les titriplex. Merck. Darmstadt, Germany.
- Metz M.C., Brookins D.G., Rosenberg P.E. et Zartman R.E. (1985). "Geology and geochemistry of the Snow Bird Deposit, Mineral County, Montana." *Economic Geology* 80: 394-409.
- Michard A. (1989). "Rare earth element systematics in hydrothermal fluids." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53: 745-750.
- Migdisov A.A. et Williams-Jones A.E. (2002). "A spectrophotometric study of neodymium(III) complexation in chloride solutions." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(24): 4311-4323.
- Millero F.J. (1971). "Molal volumes of electrolytes." *Chemical Reviews* (Washington, DC, United States) 71(2): 147-176.
- Millero F.J. (1972). "Chapter 13". In Water and Aqueous Solutions. Horne R.A. New York, N.V., Wiley-Interscience: 3972 p.

- Millero F.J. (1985). Chemical Oceanography: 2nd edition. Riley J.P. et Chester R. London, U.K., Academic Press. Vol. 8: 1-88.
- Millero F.J. (1992). "Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 3123-3132.
- Monecke T., Kempe U., Monecke J., Sala M. et Wolf D. (2002). "Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: a method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(7): 1185-1196.
- Montel J.-M., Lhote F. et Claude J.M. (1989). "Monazite end members and solid solutions : synthesis, unit-cell characteristics, and utilization as microprobe standards." *Mineralogical Magazine* 53: 120-123.
- Montel J.-M., Foret S., Veschambre M., Nicollet C. et Provost A. (1996). "Electron microprobe dating of monazite." *Chemical Geology* 131: 37-53.
- Morris R.V. et Haskin L.A. (1974). "EPR measurement of the effect of glass composition on the oxidation states of europium." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38(9): 1435-1445.
- Morris R.V., Haskin L.A., Biggar G.M. et O'Hara M.J. (1974). "Measurements of the effects of temperature and partial pressure of oxygen on the oxidation states of europium in silicate glasses." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38: 1447-1459.
- Morton A.C. (1992). "Provenance of Brent Group sandstones: heavy mineral constraints". In Geology of the Brent Group. Morton A.C. London, Geological Society of London Special Publication: 227-244.
- Morton A.C. et Berge C. (1995). "Heavy mineral studies in the Statfjord and Nansen Formations of the Brent Field, North Sea: a new tool for reservoir subdivision and correlation." *Petroleum Geoscience* 1: 355-364.
- Mourtada-Bonnefoi C. (1998). Volcanologie physique: Dynamique des chambres magmatiques et vésiculation des magmas rhyolitiques. Thèse de Doctorat, Clermont-Ferrand, Blaise Pascal: 209 p.
- Mourtada-Bonnefoi C.C. et Laporte D. (2004). "Kinetics of bubble nucleation in a rhyolitic melt: an experimental study of the effect of ascent rate." *Earth and Planetary Science Letters* 218: 521-537.
- Muecke G. et Möller P. (1988). "Les terres...rares ?" *Pour la Science*. Mars: 64-71.

N

- Norman D. I., Kyle P. R. et Baron C. (1989). "Analysis of trace elements including rare earth element in fluid inclusion liquids." *Economic Geology* 84: 162-166.

O

- Oelkers E.H. et Poitrasson F. (2002). "An experimental study of the dissolution stoichiometry and rates of natural monazite as a function of temperature from 50 to 230°C and pH from 1.5 to 10." *Chemical Geology* 191: 73-87.
- Ohtaki H. et Radnai T. (1993). "Structure and dynamics of hydrated ions." *Chemical Reviews* (Washington, DC, United States) 93: 1157-1204.
- Ousoubalyev I., Batkybekova M., Yousopov V. et Kydynov M. (1975). "Les propriétés thermochimiques des phosphates et des iodates des éléments des terres rares". In 4ème Conférence Internationale de Thermodynamique Chimique: 217-223.

P

- Palmer D.A. et Drummond S.E. (1988). "The molal dissociation quotients of water in sodium trifluoromethanesulfonate solutions to high temperature." *Journal of Solution Chemistry* 17(2): 153-164.
- Palmer D.A. et Wesolowski D.J. (1993). "Aluminium speciation and equilibria in aqueous solution: Potentiometric determination of the first hydrolysis constant of aluminium (III) in sodium chloride solutions to 125°C." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 2929-2938.
- Pan Y. et Fleet M.E. (1996) "Rare earth mobility during prograde granulite facies metamorphism: significance of fluorine." *Contributions to Mineralogy and Petrology* 123: 251-262.
- Parrish R.R. (1990). "U-Pb dating of monazite and its application to geological problems." *Canadian Journal of Earth Sciences* 27: 1431- 1450.
- Peppard D.F., Mason G.W. et Lewey S. (1969). "A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanides (III)." *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 31(7): 2271-2272.
- Perhac R. M. et Heinrich E. W. (1964). "Fluorite-bastnaesite deposits of the Gallinas mountains, New Mexico and bastnaesite paragenesis." *Economic Geology* 59: 226-239.
- Perry R. et Chilton C.H. (1973). Chemical Engineer's Handbook. New York, McGraw-Hill.
- Phillipot P. et Selverstone J. (1991). "Trace-element-rich brines in eclogitic veins: implications for fluid composition and transport during subduction." *Contributions to Mineralogy and Petrology* 106: 417-430.
- Phillipotts J.A. (1970). "Redox estimation from a calculation of Eu^{2+} and Eu^{3+} concentrations in natural phases." *Earth and Planetary Science Letters* 9: 257-268.
- Picker P., Jolicoeur C. et Desnoyers J.E. (1969). "Steady state and composition scanning differential flow microcalorimeters." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 1(5): 469-483.
- Picker P., Leduc P.-A., Philip P.R. et Desnoyers J.E. (1971). "Heat capacity of solutions by flow microcalorimetry." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 3(5): 631-642.

- Picker P., Tremblay E. et Jolicoeur C.J. (1974). "A high-precision digital readout flow densimeter for liquids." *Journal of Solution Chemistry* 3(5): 377-384.
- Pin C., Briot D., Bassin C. et Poitrasson F. (1994). "Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography." *Analytica Chimica Acta* 298: 209-217.
- Pin C. et Santos Zalduegui J.F. (1997). "Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks." *Analytica Chimica Acta* 339: 79-89.
- Pitzer K.S. (1973). "Thermodynamics of electrolytes. I . Theoretical basis and general equations." *The Journal of Physical Chemistry* 77(2): 268-277.
- Pitzer K.S. et Mayorga G. (1973). "Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both univalent ions." *The Journal of Physical Chemistry* 77: 2300-2308.
- Pitzer K.S. et Kim J.J. (1974). "Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes". *Journal of the American Chemical Society* 96: 5701-5707.
- Plummer L.N., Parkhurst D.L., Fleming G.W. et Dunkle S.A. (1988). PHRQPITZ, a computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report: 88-4153.
- Plyasunov A.V. et Shock E.L. (2001). "Correlation strategy for determining the parameters of the revised Helgeson-Kirkham-Flowers model for aqueous nonelectrolytes." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65(21): 3879-3900.
- Poitrasson F., Chenery S. et Bland D.J. (1996). "Contrasted monazite hydrothermal alteration mechanisms and their geochemical implication." *Earth and Planetary Science Letters* 145: 79-96.
- Poitrasson F., Chenery S. et Shepherd T.J. (2000). "Electron microprobe and LA-ICP-MS study of monazite hydrothermal alteration : implications for U-Th-Pb geochronology and nuclear ceramics." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(19): 3283-3297.
- Poitrasson F., Hanchar J.M. et Schaltegger U. (2002). "The current state and future of accessory minerals research." *Chemical Geology* 191: 3-24.
- Poitrasson F., Oelkers E., Schott J. et Montel J.-M. (2004). "Experimental determination of synthetic NdPO₄ monazite end-member solubility in water from 21°C to 300°C: implications for rare earth element mobility in crustal fluids." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(10): 2207-2221.
- Popa K., Jutier F., Wastin F. et Konings R.J.M. (2006). "The heat capacity of NdPO₄". *The Journal of Chemical Thermodynamics* 38: 1306-1311.

R

- Ragnarsdottir K.V., Oelkers E.H., Sherman D.M. et Collins C.R. (1998). "Aqueous speciation of yttrium at temperatures from 25 to 240°C at Psat: an in situ EXAFS study." *Chemical Geology* 151(1-4): 29-39.
- Randall M. et Rossini F.D. (1929). "Heat capacities in aqueous salt solutions." *Journal of the American Chemical Society* 51: 323-345.
- Rard J.A. (1985). "Chemistry and thermodynamics of europium and some of its simpler inorganic compounds and aqueous species." *Chemical Reviews* (Washington, DC, United States) 85(6): 555-582.
- Rard J.A. (1988). "Aqueous solubilities of praseodymium, europium, and lutetium sulfates." *Journal of Solution Chemistry* 17(6): 499-517.
- Read D., Cooper D.C. et McArthur J.M. (1987). "The composition and distribution of nodular monazite in the Lower Palaeozoic rocks of Great Britain." *Mineralogical Magazine* 51: 271-280.
- Read D. et Williams C.T. (2001). "Degradation of phosphatic wasteforms incorporating long-lived radioactive isotopes." *Mineralogical Magazine* 65: 589- 601.
- Rizkalla E.N. et Choppin G.R. (1991). "Chapter 103. Hydration and hydrolysis of lanthanides. " In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Gschneidner K.A.J. et Eyring L., New York, Elsevier. 15 : 393-442.
- Rudnick R.L. et Fountain D.M. (1995). "Nature and composition of the continental crust: a lower crustal perspective". *Reviews of Geophysics* 33: 267-309.
- Ryerson F.J. et Hess P.C. (1980). "The role of P₂O₅ in silicate melts." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44: 611-624.

S

- Salvi S. et Williams-Jones A.E. (1996). "The role of hydrothermal processes in concentrating high-field strength elements in the Strange Lake peralkaline complex, northeastern Canada." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(11): 1917-1932.
- Schmidt C. et Rickers K. (2003). "In-situ determination of mineral solubilities using a hydrothermal diamond-anvil cell and SR-XRF: solubility of AgCl in water." *American Mineralogist* 88: 288-292.
- Sedlbauer J., O'Connell J.P. et Wood R.H. (2000). "A new equation of state for correlation and prediction of standard molal thermodynamic properties of aqueous species at high temperatures and pressures." *Chemical Geology* 163(1-4): 43-63.
- Serrano M.J.G., Sanz L.F.A. et Nordstrom D.K. (2000). "REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminium." *Chemical Geology* 165: 167-180.
- Seydoux-Guillaume A.-M., Paquette J.-L., Wiedenbeck M., Montel J.-M. et Heinrich W. (2002). "Experimental resetting of the U-Th-Pb systems in monazite." *Chemical Geology* 191: 165-181.

- Seydoux-Guillaume A.-M., Goncalves P., Wirth R. et Deutsch A. (2003). "Transmission electron microprobe study of polyphase and discordant monazites: site-specific specimen preparation using the focused ion beam technique." *Geology* 31: 973-976.
- Seyfried W.E., Janecky D.R. et Berndt M.E. (1987). "Rocking autoclaves for hydrothermal experiments. II: The flexible reaction-cell system". In Hydrothermal experimental techniques. Ulmer G.C. et Barnes H.L., Wiley: 216-239.
- Shannon R.D. et Prewitt C.T. (1969). "Effective ionic radii in oxides and fluorides. " *Acta Crystallographica* B25: 925-946.
- Sharygin A.V. et Wood R.H. (1997). "Volumes and heat capacities of aqueous solutions of hydrochloric acid at temperatures from 298.15 K to 623 K and pressures to 17 MPa." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 29: 125-148.
- Shock E.L. et Helgeson H.C. (1988). "Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures : correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52(8): 2009-2036.
- Shock E.L., Helgeson H.C. et Sverjensky D.A. (1989). "Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: standard partial molal properties of inorganic neutral species." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53(9): 2157-2183.
- Shock E.L., Oelkers E.H., Johnson J.W., Sverjensky D.A. et Helgeson H.C. (1992). "Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures." *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88(6): 803-826.
- Shock E.L., Sassani D.C., Willis M. et Sverjensky D.A. (1997). "Inorganic species in geological fluids: correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxides complexes." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(5): 907-950.
- Simonson J.M., Oakes C.S. et Bodnar R.J. (1994). "Densities of NaCl(aq) to the temperature 523 K at pressures to 40 MPa measured with a new vibrating-tube densitometer." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 26(4): 345-359.
- Sinha S.P. (1975). "Gadolinium break, tetrad and double-double effects were here, what next??" *Helvetica Chimica Acta* 58(7) : 1978-1983.
- Smith-Magowan D. et Wood R.H. (1981). "Heat capacity of aqueous sodium chloride from 320 to 600 K measured with a new flow calorimeter." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 13(11): 1047-1073.
- Smith R.M. et Martell A.M. (1976). Critical stability constants. New York, Plenum Press.
- Smith R.M. et Martell A.M. (1989). Critical stability constants, 2nd edition. New York, Plenum Press
- Spear F.S. et Pyle J.M. (2002). "Apatite, monazite, and xenotime in metamorphic rocks". In Phosphates - Geochemical, Geobiological, and Materials Importance. Kohn M.J., Rakovan J. et Hugues J.M. 48: 293-335.

- Spedding F.H., Csejka D.A. et DeKock C.W. (1966). "Heats of dilution of aqueous rare earth chloride solutions at 25°C." *The Journal of Physical Chemistry* 70(8): 2423-2429.
- Spedding F.H. et Jones K.C. (1966). "Heat capacities of aqueous rare earth chloride solutions at 25°C." *The Journal of Physical Chemistry* 70(8): 2450-2455.
- Spedding F.H., Cullen P.F. et Habenschuss A. (1974). "Apparent molal volumes of some dilute aqueous rare earth salt solutions at 25°C." *The Journal of Physical Chemistry* 78(11): 1106-1110.
- Spedding F.H., Saeger V.W., Gray K.A., Boneau P.K., Brown M.A., DeKock C.W., Baker J.L., Shiers L.E., Weber H.O. et Habenschuss A. (1975a). "Densities and apparent molal volumes of some aqueous rare earth solutions at 25°C. I. Rare earth chlorides." *The Journal of Chemical Engineering Data* 20(1): 72-81.
- Spedding F.H., Shiers L.E., Brown M.A., Derer J.L., Swanson D.L. et Habenschuss A. (1975b). "Densities and apparent molal volumes of some aqueous rare earth solutions at 25°C. II. Rare earth perchlorates." *The Journal of Chemical and Engineering Data* 20(1): 81-88.
- Spedding F.H., Baker J.L. et Walters J.P. (1975c). "Apparent and partial molal heat capacities of aqueous rare earth perchlorate solutions at 25°C." *The Journal of Chemical and Engineering Data* 20(2): 189-195.
- Spedding F.H., Walters J.P. et Baker J.L. (1975d). "Apparent and partial molal heat capacities of some aqueous rare earth chloride solutions at 25°C." *The Journal of Chemical Engineering Data* 20(4): 438-443.
- Spedding F.H., Baker J.L. et Walters J.P. (1979). "Apparent and partial molal heat capacities of aqueous rare earth Nitrate Solutions at 25°C." *The Journal of Chemical Engineering Data* 24(4): 298-305.
- Stepanchikova S.A. et Kolonin G.R. (1999). "Spectrophotometric study of complexation of neodymium in chloride solutions at temperatures up to 250°C." *Zh. Neorg. Khim.* 44(10): 1744-1751.
- Sverjensky D.A., Shock E.L. et Helgeson H.C. (1997). "Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kb." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 1359-1412.
- Spitzer J.J., Olofsson I.V., Singh P.P. et Hepler L.G. (1979). "Apparent molar heat capacities and volumes of aqueous electrolytes at 25°C: chromium(III) nitrate, lanthanum chloride, tripotassium hexakis(cyano)ferrate, and tetrapotassium hexakis(cyano)ferrate." *Canadian Journal of Chemistry* 57(21): 2798-2803.
- Staatz M. H. (1972). Geology and description of the thorium-bearing veins, Lemhi Pass Quadrangle, Idaho and Montana. U.S. Geological Survey Bulletin: 1351 p.

T

- Tagirov B.R., Zotov A.V. et Akinfiyev N.N. (1997). "Experimental study of dissociation of HCl from 350 to 500°C and from 500 to 2500 bars : Thermodynamic properties of $\text{HCl}^\circ_{(\text{aq})}$." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(20): 4267-4280.

- Tanger J.C. et Helgeson H.C. (1988). "Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes." *American Journal of Science* 288: 19-100.
- Tremaine P.R., Sway K. et Barbero J.A. (1986). "The apparent molar heat capacity of aqueous hydrochloric acid from 10 to 140°C." *Journal of Solution Chemistry* 15(1): 1-22.
- Tuttle O.F. (1949). "Two pressure vessels for silicate-water studies." *Geological Society of America Bulletin* 60: 1727-1729.

U

- Ushakov S.V., Helean K.B., Navrotsky A. et Boatner L.A. (2001). "Thermochemistry of rare-earth orthophosphates". *Journal of Materials Research* 16 : 2623-2633.

V

- Vieillard P. et Tardy Y. (1984). "Thermochemical properties of phosphates". In Phosphate minerals. Nriagu J.O. et Moore P.B., Springer-Verlag: 171-198.

W

- Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L. et Nuttall R.L. (1982). "The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units." *Journal of Physical and Chemical Reference Data II (suppl. n°2)*: 392.
- Wagner W., Kleinrahm R., Lösch H.W. et Watson J.T.R. (2003). "Hydrostatic balance densimeters with magnetic suspension couplings". In Measurement of the Thermodynamic properties of single phases. Goodwin A.R.H., Marsh K.N. et Wakeham W. A., IUPAC - Elsevier: 127-149.
- Webster R.K. (1960). "Mass spectrometry isotope dilution". In Methods in geochemistry. Smales A.A. et Wager L.R. New York, Interscience: 202 p.
- White D.E., Wood R.H. et Biggerstaff D.R. (1988). "Heat capacities of 0.0150 mol.kg⁻¹ NaCl(aq) from 604 to 718 K at 32 MPa." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 20: 159-168.
- Williams M.L., Jercinovic M.J., Goncalves P. et Mahan K. (2006). "Format and philosophy for collecting, compiling, and reporting microprobe monazite ages." *Chemical Geology* 225: 1-15.
- Wolery T.J. (1992). EQ3/EQ6, a software package for geochemical modeling of aqueous systems, package overview and installation guide (version 7.0). Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-MA-110662 (1).
- Wood R.H., Buzzard C.W., Majer V. et Inglese A. (1989). "A phase-locked loop for driving vibrating tube densimeters." *Review of Scientific Instruments* 60(3): 493-494.

- Wood S.A. (1990a). "The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. I. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters." *Chemical Geology* 82: 159-186.
- Wood S.A. (1990b). "The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. II. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure." *Chemical Geology* 88(1-2): 99-125.
- Wood S.A. et Williams-Jones A.E. (1994). "The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 4. Monazite solubility and REE mobility in exhalative massive sulfide-depositing environments." *Chemical Geology* 115(1-2): 47-60.
- Wood S.A., Palmer D.A., Wesolowski D.J. et Benezeth P. (2002). "The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. Part XI. The solubility of $\text{Nd}(\text{OH})_3$ and hydrolysis of Nd^{3+} from 30 to 290°C at saturated water vapor pressure with in-situ pH_m measurement". In Water-rock interactions, ore deposits, and environmental geochemistry: a tribute to David A. Crerar. Hellman R. et Wood S.A., The Geochemical Society, Special Publication. 7: 229-256.

X

- Xiao C. et Tremaine P.R. (1996). "Apparent molar heat capacities and volumes of $\text{LaCl}_3(\text{aq})$, $\text{La}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$, and $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$ between the temperatures 283 K and 338 K." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 28(1): 43-66.
- Xiao C., Tremaine P.R. et Simonson J.M. (1996). "Apparent molar volumes of $\text{La}(\text{CFSO}_3)_3(\text{aq})$ and $\text{Gd}(\text{CFSO}_3)_3(\text{aq})$ at 278 K, 298 K, and 318 K at pressures to 30.0 MPa." *The Journal of Chemical and Engineering Data* 41(5): 1075-1078.
- Xiao C. et Tremaine P.R. (1997a). "The thermodynamics of aqueous trivalent rare earth elements. Apparent molar heat capacities and volumes of $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$, $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$, $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$, and $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3(\text{aq})$ from the temperatures 283 K to 338 K." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 29(8): 827-852.
- Xiao C. et Tremaine P.R. (1997b). "Apparent molar volumes of aqueous sodium trifluoromethanesulfonate and trifluoromethanesulfonic acid from 283 K to 600 K and pressures up to 20 MPa." *Journal of Solution Chemistry* 26(3): 277-294.
- Xiao C., Simonson J.M. et Tremaine P.R. (1999). "Densities and apparent molar volumes of $\text{Gd}(\text{CFSO}_3)_3(\text{aq})$ at $T=(373, 423, \text{ and } 472) \text{ K}$ and $p=(7 \text{ and } 26) \text{ MPa}$." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 31(8): 1055-1065.
- Xiao C., Pham T., Xie W. et Tremaine P.R. (2001). "Apparent molar volumes and heat capacities of aqueous trifluoromethanesulfonic acid and its sodium salt from 283 K to 328 K." *Journal of Solution Chemistry* 30(3): 201-211.

Y

Yanagihara N., Nakamura S. et Nakayama M. (1998). "A thermal study of several lanthanide triflates." *Polyhedron* 17(20): 3625-3631.

Young T.F. et Smith M.B. (1954). "Thermodynamic properties of mixtures of electrolytes in aqueous solutions." *The Journal of Physical Chemistry* 58(9): 716-724.

ANNEXES DE LA PARTIE I

Annexes I.1: Propriétés volumiques des solutions d'acide triflique, de triflate de sodium et de triflates de lanthanides

Chaque fichier est composé de la manière suivante :

- ✓ En entête : nom de l'expérience, température (en Kelvins), pression (en MPa), pente de Debye-Hückel notée AV , masse molaire notée M_s (en g.mol^{-1}) et la densité de l'eau notée d_w en kg.m^{-3} .
- ✓ Corrélation de l'équation de Pitzer : volume standard noté V_0 avec son erreur suivie de son erreur en pourcentage. En-dessous, la valeur du paramètre B_0 avec son erreur et son erreur en pourcentage. Les paramètres B_1 et C sont nuls car nous avons corrélé à l'aide d'un seul paramètre (cf. texte pour explications). Nous avons aussi la déviation standard notée $st.dev.$ et la déviation standard pondérée notée $st.w.dev.$
- ✓ Corrélation sans pondération des erreurs : valeurs des paramètres V_0 , B_1 , B_0 et C si l'on ne pondère pas.
- ✓ Tableau à huit colonnes : (1) numéro de l'expérience. Le signe « - » devant le numéro de l'expérience indique que cette dernière a été écartée lors de la corrélation. (2) molalité de la solution. (3) différence de densité mesurée par rapport à l'eau notée d_{ro} . (4) erreur sur d_{ro} . (5) volume molaire apparent calculé noté V_{ap} . (6) erreur sur le volume molaire apparent notée erV_{ap} . (7) et (8).
- ✓ Pour les électrolytes asymétriques (3:1), le tableau compte deux colonnes de plus : (9) molalité en acide triflique notée $molAc$. (10) volume molaire apparent de mélange ou ternaire noté V_{apt} (cf. texte pour explication).

I.1.1. Acide triflique

HT25a

T(K) = 298.19 p(MPa) = 0.10 AV(cm³/molal**0.5) = 1.831

Ms(g/mol) = 150.08 dw(kg/m³) = 997.03

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.754117E+02 0.196234E+00 0.3

0.802918E-05 0.187012E-03 2329.2

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm³/mol) = 0.26 st.w.dev. = 0.22

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.753969E+02 0.207566E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 0.26

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m ³ | erd | Vap | erVap cm ³ /mol | dVap | dVapw |
|------|-------------|--------------------------|------|------|-------------------------------|------|-------|
| 5 | 0.0250 | 1.87 | 0.03 | 75.2 | 1.3 | -0.5 | -0.4 |
| 6 | 0.0250 | 1.84 | 0.03 | 76.1 | 1.3 | 0.5 | 0.4 |
| 11 | 0.0250 | 1.86 | 0.03 | 75.6 | 1.3 | -0.1 | -0.1 |
| 16 | 0.0250 | 1.86 | 0.03 | 75.6 | 1.3 | 0.0 | 0.0 |
| 7 | 0.0500 | 3.73 | 0.06 | 75.2 | 1.2 | -0.6 | -0.5 |
| 8 | 0.0500 | 3.71 | 0.06 | 75.7 | 1.2 | -0.1 | -0.1 |
| 12 | 0.0500 | 3.70 | 0.06 | 75.8 | 1.2 | 0.0 | 0.0 |
| 3 | 0.0996 | 7.30 | 0.11 | 76.2 | 1.1 | 0.3 | 0.3 |
| 4 | 0.0996 | 7.32 | 0.11 | 76.0 | 1.1 | 0.1 | 0.1 |
| 13 | 0.0996 | 7.33 | 0.11 | 76.0 | 1.1 | 0.1 | 0.1 |
| 14 | 0.0996 | 7.32 | 0.11 | 76.0 | 1.1 | 0.1 | 0.1 |
| 9 | 0.1997 | 14.53 | 0.22 | 76.2 | 1.1 | 0.2 | 0.1 |
| 10 | 0.1997 | 14.54 | 0.22 | 76.2 | 1.1 | 0.1 | 0.1 |
| 15 | 0.1997 | 14.55 | 0.22 | 76.1 | 1.1 | 0.1 | 0.1 |
| 1 | 0.3997 | 28.68 | 0.41 | 76.2 | 1.0 | -0.1 | -0.1 |
| 2 | 0.3997 | 28.65 | 0.41 | 76.2 | 1.0 | -0.1 | -0.1 |
| 17 | 0.3997 | 28.63 | 0.41 | 76.3 | 1.0 | 0.0 | 0.0 |
| | | | | | | 0.3 | 0.2 |

HT25b

T(K) = 298.07 p(MPa) = 30.96 AV(cm³/molal**0.5) = 1.736

Ms(g/mol) = 150.08 dw(kg/m³) = 1010.55

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.746067E+02 0.466117E+00 0.6

-.380501E-04 0.313838E-03 824.8

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm³/mol) = 0.68 st.w.dev. = 0.35

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.750295E+02 -.297003E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 0.62

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m ³ | erd | Vap | erVap cm ³ /mol | dVap | dVapw |
|------|-------------|--------------------------|------|------|-------------------------------|------|-------|
| 5 | 0.0250 | 1.84 | 0.08 | 76.2 | 3.0 | 1.3 | 0.4 |
| 6 | 0.0250 | 1.83 | 0.08 | 76.6 | 3.0 | 1.7 | 0.6 |
| 14 | 0.0250 | 1.85 | 0.08 | 75.7 | 3.0 | 0.9 | 0.3 |

| | | | | | | | |
|----|--------|-------|------|------|-----|------|------|
| 11 | 0.0500 | 3.75 | 0.09 | 74.8 | 1.8 | -0.2 | -0.1 |
| 12 | 0.0500 | 3.77 | 0.09 | 74.5 | 1.8 | -0.5 | -0.3 |
| 15 | 0.0500 | 3.73 | 0.09 | 75.2 | 1.8 | 0.3 | 0.1 |
| 3 | 0.0996 | 7.40 | 0.13 | 75.2 | 1.3 | 0.1 | 0.1 |
| 4 | 0.0996 | 7.41 | 0.13 | 75.1 | 1.3 | 0.1 | 0.0 |
| 10 | 0.0996 | 7.45 | 0.13 | 74.7 | 1.3 | -0.4 | -0.3 |
| 7 | 0.1997 | 14.75 | 0.23 | 75.1 | 1.1 | -0.1 | -0.1 |
| 8 | 0.1997 | 14.87 | 0.23 | 74.5 | 1.1 | -0.7 | -0.6 |
| 13 | 0.1997 | 14.68 | 0.23 | 75.4 | 1.1 | 0.2 | 0.2 |
| 1 | 0.3997 | 28.95 | 0.43 | 75.4 | 1.1 | 0.1 | 0.1 |
| 2 | 0.3997 | 29.11 | 0.43 | 75.0 | 1.1 | -0.3 | -0.3 |
| 9 | 0.3997 | 28.78 | 0.43 | 75.9 | 1.1 | 0.5 | 0.5 |
| 16 | 0.3997 | 28.81 | 0.43 | 75.8 | 1.1 | 0.4 | 0.4 |
| 17 | 0.3997 | 28.95 | 0.43 | 75.4 | 1.1 | 0.1 | 0.1 |
| 18 | 0.3997 | 29.18 | 0.43 | 74.9 | 1.1 | -0.5 | -0.5 |

0.7 0.3

HT50a

T(K)= 323.14 p(MPa)= 0.10 AV(cm3/molal**0.5)= 2.360

Ms(g/mol)= 150.08 dw(kg/m3)= 988.03

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.778242E+02 0.205766E+00 0.3

-.139650E-03 0.151683E-03 108.6

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 0.37 st.w.dev.= 0.16

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.776493E+02 -.265108E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 0.34

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw |
|------|-------------|--------------|-----|-----|------------------|------|-------|
|------|-------------|--------------|-----|-----|------------------|------|-------|

| | | | | | | | |
|----|--------|-------|------|------|-----|------|------|
| 1 | 0.0250 | 1.81 | 0.06 | 77.5 | 2.5 | -0.6 | -0.2 |
| 2 | 0.0250 | 1.82 | 0.06 | 77.1 | 2.5 | -1.0 | -0.4 |
| 15 | 0.0250 | 1.80 | 0.06 | 77.9 | 2.5 | -0.3 | -0.1 |
| 3 | 0.0500 | 3.58 | 0.08 | 78.3 | 1.6 | 0.1 | 0.1 |
| 4 | 0.0500 | 3.56 | 0.08 | 78.6 | 1.6 | 0.4 | 0.2 |
| 14 | 0.0500 | 3.57 | 0.08 | 78.4 | 1.6 | 0.1 | 0.1 |
| 5 | 0.0996 | 7.08 | 0.12 | 78.5 | 1.2 | 0.1 | 0.1 |
| 6 | 0.0996 | 7.09 | 0.12 | 78.4 | 1.2 | 0.0 | 0.0 |
| 13 | 0.0996 | 7.10 | 0.12 | 78.3 | 1.2 | -0.1 | -0.1 |
| 7 | 0.1997 | 14.06 | 0.21 | 78.6 | 1.1 | 0.1 | 0.1 |
| 8 | 0.1997 | 14.09 | 0.21 | 78.5 | 1.1 | 0.0 | 0.0 |
| 12 | 0.1997 | 14.09 | 0.21 | 78.5 | 1.1 | 0.0 | 0.0 |
| 9 | 0.3997 | 27.72 | 0.40 | 78.7 | 1.0 | 0.0 | 0.0 |
| 10 | 0.3997 | 27.75 | 0.40 | 78.6 | 1.0 | -0.1 | -0.1 |
| 11 | 0.3997 | 27.73 | 0.40 | 78.6 | 1.0 | 0.0 | 0.0 |

0.4 0.2

HT50b

T(K)= 323.15 p(MPa)= 27.46 AV(cm3/molal**0.5)= 2.198

Ms(g/mol)= 150.08 dw(kg/m3)= 999.62

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.768219E+02 0.974974E+00 1.3

0.437093E-03 0.514892E-03 117.8

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

```

0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(cm3/mol)=  1.37      st.w.dev.=  0.35
param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.754746E+02  0.126826E-02  0.000000E+00  0.000000E+00      0.95

```

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw |
|------|-------------|--------------|------|------|------------------|------|-------|
| -1 | 0.0250 | 2.06 | 0.22 | 67.4 | 8.9 | -9.8 | -1.1 |
| 2 | 0.0250 | 1.86 | 0.22 | 75.6 | 8.9 | -1.6 | -0.2 |
| -10 | 0.0250 | 1.57 | 0.22 | 87.2 | 8.9 | 10.0 | 1.1 |
| 3 | 0.0500 | 3.67 | 0.22 | 76.3 | 4.4 | -1.0 | -0.2 |
| 4 | 0.0500 | 3.76 | 0.22 | 74.6 | 4.4 | -2.8 | -0.6 |
| 11 | 0.0500 | 3.70 | 0.22 | 75.8 | 4.4 | -1.6 | -0.4 |
| 5 | 0.1000 | 7.25 | 0.22 | 77.0 | 2.2 | -0.6 | -0.3 |
| 6 | 0.1000 | 7.13 | 0.22 | 78.2 | 2.2 | 0.6 | 0.3 |
| 7 | 0.2000 | 14.07 | 0.23 | 78.6 | 1.1 | 0.6 | 0.5 |
| 8 | 0.2000 | 14.15 | 0.23 | 78.2 | 1.1 | 0.1 | 0.1 |
| 9 | 0.3999 | 27.66 | 0.24 | 78.7 | 0.6 | -0.1 | -0.1 |
| 12 | 0.3999 | 27.65 | 0.24 | 78.8 | 0.6 | 0.0 | 0.0 |
| | | | | | | 1.4 | 0.4 |

HT100a

```

T(K)= 373.17 p(MPa)= 1.11 AV(cm3/molal**0.5)= 4.098
Ms(g/mol)= 150.08 dw(kg/m3)= 958.83
correlation equation Pitzer
param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
0.795301E+02      0.237781E+00      0.3
0.214657E-04      0.140108E-03      652.7
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(cm3/mol)=  0.22      st.w.dev.=  0.17
param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.794595E+02  0.628867E-04  0.000000E+00  0.000000E+00      0.22

```

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw |
|------|-------------|--------------|------|------|------------------|------|-------|
| 1 | 0.0251 | 1.76 | 0.07 | 79.9 | 3.2 | -0.2 | -0.1 |
| 2 | 0.0251 | 1.76 | 0.07 | 80.2 | 3.2 | 0.1 | 0.0 |
| 11 | 0.0251 | 1.77 | 0.07 | 79.7 | 3.2 | -0.5 | -0.1 |
| 3 | 0.0502 | 3.51 | 0.08 | 80.3 | 1.7 | -0.1 | -0.1 |
| 4 | 0.0502 | 3.50 | 0.08 | 80.4 | 1.7 | 0.0 | 0.0 |
| 5 | 0.1004 | 6.93 | 0.10 | 80.9 | 1.1 | 0.3 | 0.2 |
| 6 | 0.1004 | 6.93 | 0.10 | 80.9 | 1.1 | 0.2 | 0.2 |
| 7 | 0.2007 | 13.72 | 0.15 | 81.0 | 0.8 | 0.0 | 0.0 |
| 8 | 0.2007 | 13.77 | 0.15 | 80.8 | 0.8 | -0.3 | -0.3 |
| 12 | 0.2007 | 13.73 | 0.15 | 81.0 | 0.8 | -0.1 | -0.1 |
| 9 | 0.4014 | 26.80 | 0.26 | 81.6 | 0.7 | 0.1 | 0.2 |
| 10 | 0.4014 | 26.85 | 0.26 | 81.5 | 0.7 | 0.0 | 0.0 |
| | | | | | | 0.2 | 0.2 |

HT100b

```

T(K)= 373.14 p(MPa)= 30.45 AV(cm3/molal**0.5)= 3.631
Ms(g/mol)= 150.08 dw(kg/m3)= 972.05
correlation equation Pitzer
param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
0.791778E+02      0.100135E+01      1.3
-.230576E-03      0.499025E-03      216.4

```

```

0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(cm3/mol)=  0.99      st.w.dev.=  0.40
param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.786176E+02  0.605385E-04  0.000000E+00  0.000000E+00      0.93

```

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw |
|------|-------------|--------------|------|------|------------------|-------|-------|
| -12 | 0.0250 | 1.88 | 0.20 | 74.5 | 8.4 | -5.2 | -0.6 |
| 13 | 0.0250 | 1.79 | 0.20 | 78.6 | 8.4 | -1.1 | -0.1 |
| -18 | 0.0250 | 2.00 | 0.20 | 69.7 | 8.4 | -10.0 | -1.2 |
| -19 | 0.0250 | 1.85 | 0.20 | 75.9 | 8.4 | -3.7 | -0.4 |
| -8 | 0.0500 | 3.69 | 0.20 | 76.1 | 4.3 | -3.7 | -0.9 |
| 9 | 0.0500 | 3.60 | 0.20 | 78.0 | 4.3 | -1.9 | -0.4 |
| -16 | 0.0500 | 3.80 | 0.20 | 73.7 | 4.3 | -6.1 | -1.4 |
| 17 | 0.0500 | 3.57 | 0.20 | 78.5 | 4.3 | -1.3 | -0.3 |
| 5 | 0.0996 | 6.94 | 0.22 | 80.1 | 2.4 | 0.1 | 0.0 |
| 6 | 0.0996 | 7.01 | 0.22 | 79.4 | 2.4 | -0.7 | -0.3 |
| 14 | 0.0996 | 6.91 | 0.22 | 80.4 | 2.4 | 0.3 | 0.1 |
| 15 | 0.0996 | 6.78 | 0.22 | 81.8 | 2.4 | 1.8 | 0.7 |
| 3 | 0.1997 | 13.62 | 0.28 | 81.1 | 1.5 | 0.9 | 0.6 |
| 4 | 0.1997 | 13.88 | 0.28 | 79.7 | 1.5 | -0.5 | -0.3 |
| 11 | 0.1997 | 13.90 | 0.28 | 79.6 | 1.5 | -0.6 | -0.4 |
| 1 | 0.3997 | 26.93 | 0.43 | 80.8 | 1.2 | 0.5 | 0.5 |
| 2 | 0.3997 | 27.19 | 0.43 | 80.2 | 1.2 | -0.2 | -0.1 |
| 7 | 0.3997 | 27.28 | 0.43 | 79.9 | 1.2 | -0.4 | -0.3 |
| 10 | 0.3997 | 27.12 | 0.43 | 80.3 | 1.2 | 0.0 | 0.0 |
| | | | | | | 1.0 | 0.4 |

HT200a

```

T(K)= 473.38 p(MPa)= 2.58 AV(cm3/molal**0.5)= 14.972
Ms(g/mol)= 150.08 dw(kg/m3)= 865.26
correlation equation Pitzer
param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
0.778143E+02      0.692087E+00      0.9
-.560405E-03      0.286482E-03      51.1
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(cm3/mol)=  0.98      st.w.dev.=  0.24
param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.779517E+02  -.616100E-03  0.000000E+00  0.000000E+00      0.97

```

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw |
|------|-------------|--------------|------|------|------------------|------|-------|
| 3 | 0.0250 | 1.73 | 0.20 | 80.6 | 10.6 | 0.7 | 0.1 |
| 4 | 0.0250 | 1.72 | 0.20 | 81.5 | 10.6 | 1.6 | 0.2 |
| 5 | 0.0250 | 1.78 | 0.20 | 78.3 | 10.6 | -1.5 | -0.1 |
| 6 | 0.0500 | 3.48 | 0.20 | 80.2 | 5.4 | -0.3 | -0.1 |
| 7 | 0.0500 | 3.49 | 0.20 | 79.9 | 5.4 | -0.7 | -0.1 |
| 15 | 0.0500 | 3.42 | 0.20 | 81.9 | 5.4 | 1.3 | 0.2 |
| 17 | 0.0500 | 3.52 | 0.20 | 79.2 | 5.4 | -1.4 | -0.3 |
| 10 | 0.0996 | 6.78 | 0.22 | 81.9 | 3.0 | 0.5 | 0.2 |
| 11 | 0.0996 | 6.69 | 0.22 | 83.1 | 3.0 | 1.8 | 0.6 |
| 14 | 0.0996 | 6.83 | 0.22 | 81.2 | 3.0 | -0.2 | -0.1 |
| 16 | 0.0996 | 6.77 | 0.22 | 82.0 | 3.0 | 0.6 | 0.2 |
| 8 | 0.1997 | 13.55 | 0.28 | 81.5 | 1.9 | -0.8 | -0.4 |
| 9 | 0.1997 | 13.48 | 0.28 | 82.0 | 1.9 | -0.3 | -0.1 |

| | | | | | | | |
|----|--------|-------|------|------|-----|------|------|
| 13 | 0.1997 | 13.50 | 0.28 | 81.9 | 1.9 | -0.4 | -0.2 |
| 1 | 0.3997 | 26.19 | 0.42 | 83.4 | 1.4 | 0.3 | 0.2 |
| 2 | 0.3997 | 26.30 | 0.42 | 83.0 | 1.4 | -0.1 | 0.0 |
| 12 | 0.3997 | 26.28 | 0.42 | 83.1 | 1.4 | 0.0 | 0.0 |

1.0 0.2

HT200b

T(K) = 473.39 p(MPa) = 27.54 AV(cm3/molal**0.5) = 12.052

Ms(g/mol) = 150.08 dw(kg/m3) = 882.81

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.804305E+02 0.261198E+01 3.2

-.981963E-03 0.933726E-03 95.1

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol) = 2.05 st.w.dev. = 0.14

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.802943E+02 -.956238E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 2.05

N.e. m dro erd Vap erVap dVap dVapw
mol/kg kg/m3 cm3/mol

| | | | | | | | |
|-----|--------|-------|------|------|------|-------|------|
| 11 | 0.0250 | 1.67 | 0.59 | 84.3 | 30.2 | 2.3 | 0.1 |
| -13 | 0.0250 | 3.07 | 0.59 | 12.2 | 30.1 | -69.8 | -2.3 |
| -1 | 0.0500 | 3.84 | 0.59 | 71.1 | 15.1 | -11.3 | -0.7 |
| 2 | 0.0500 | 3.50 | 0.59 | 79.9 | 15.1 | -2.6 | -0.2 |
| -3 | 0.1000 | 7.18 | 0.59 | 77.2 | 7.6 | -5.7 | -0.8 |
| -4 | 0.1000 | 7.24 | 0.59 | 76.4 | 7.6 | -6.5 | -0.9 |
| 12 | 0.1000 | 6.79 | 0.59 | 82.2 | 7.6 | -0.7 | -0.1 |
| -5 | 0.2000 | 14.12 | 0.60 | 78.1 | 3.8 | -5.1 | -1.3 |
| 6 | 0.2000 | 13.26 | 0.60 | 83.7 | 3.8 | 0.5 | 0.1 |
| -9 | 0.2000 | 14.72 | 0.60 | 74.3 | 3.8 | -8.9 | -2.3 |
| -10 | 0.2000 | 13.89 | 0.60 | 79.7 | 3.8 | -3.5 | -0.9 |
| 7 | 0.3999 | 26.35 | 0.62 | 83.0 | 2.0 | 0.0 | 0.0 |
| -8 | 0.3999 | 27.33 | 0.62 | 79.9 | 2.0 | -3.2 | -1.6 |

2.1 0.1

HT250a

T(K) = 523.27 p(MPa) = 5.25 AV(cm3/molal**0.5) = 34.048

Ms(g/mol) = 150.08 dw(kg/m3) = 800.33

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.620373E+02 0.147705E+01 2.4

-.111812E-02 0.503482E-03 45.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol) = 2.74 st.w.dev. = 0.25

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.646367E+02 -.209773E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 2.08

N.e. m dro erd Vap erVap dVap dVapw
mol/kg kg/m3 cm3/mol

| | | | | | | | |
|----|--------|------|------|------|------|------|-----|
| 13 | 0.0250 | 1.85 | 0.42 | 71.8 | 26.5 | 5.1 | 0.2 |
| 18 | 0.0250 | 1.82 | 0.42 | 73.6 | 26.5 | 6.8 | 0.3 |
| 19 | 0.0250 | 1.94 | 0.42 | 66.3 | 26.5 | -0.4 | 0.0 |
| 9 | 0.0500 | 3.66 | 0.43 | 72.8 | 13.3 | 4.5 | 0.3 |
| 10 | 0.0500 | 3.78 | 0.43 | 69.1 | 13.3 | 0.8 | 0.1 |

| | | | | | | | |
|----|--------|-------|------|------|------|------|------|
| 12 | 0.0500 | 3.78 | 0.43 | 69.2 | 13.3 | 0.9 | 0.1 |
| 17 | 0.0500 | 3.70 | 0.43 | 71.6 | 13.3 | 3.3 | 0.2 |
| 7 | 0.0996 | 7.40 | 0.44 | 70.8 | 6.9 | 0.6 | 0.1 |
| 8 | 0.0996 | 7.44 | 0.44 | 70.3 | 6.9 | 0.1 | 0.0 |
| 11 | 0.0996 | 7.33 | 0.44 | 71.9 | 6.9 | 1.7 | 0.3 |
| 16 | 0.0996 | 7.22 | 0.44 | 73.7 | 6.9 | 3.6 | 0.5 |
| 3 | 0.1997 | 14.72 | 0.48 | 71.1 | 3.8 | -1.2 | -0.3 |
| 5 | 0.1997 | 14.78 | 0.49 | 70.7 | 3.8 | -1.6 | -0.4 |
| 6 | 0.1997 | 14.74 | 0.48 | 71.0 | 3.8 | -1.3 | -0.3 |
| 15 | 0.1997 | 14.63 | 0.48 | 71.8 | 3.8 | -0.4 | -0.1 |
| 1 | 0.3997 | 28.40 | 0.62 | 74.0 | 2.4 | -0.2 | -0.1 |
| 2 | 0.3997 | 28.26 | 0.62 | 74.5 | 2.4 | 0.4 | 0.2 |
| 4 | 0.3997 | 28.32 | 0.62 | 74.3 | 2.4 | 0.1 | 0.0 |
| 14 | 0.3997 | 28.25 | 0.62 | 74.6 | 2.4 | 0.4 | 0.2 |

2.7 0.3

HT250_remi

T(K)= 523.04 p(MPa)= 27.71 AV(cm3/molal**0.5)= 24.724

Ms(g/mol)= 150.08 dw(kg/m3)= 823.71

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.684047E+02 0.289132E+01 4.2

-.617067E-03 0.944203E-03 153.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 3.51 st.w.dev.= 0.47

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.650666E+02 0.636153E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 2.84

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw |
|------|-------------|--------------|------|------|------------------|-------|-------|
| -18 | 0.0250 | 2.43 | 0.54 | 39.0 | 31.6 | -32.9 | -1.0 |
| 19 | 0.0250 | 1.90 | 0.54 | 70.1 | 31.7 | -1.7 | -0.1 |
| -20 | 0.0250 | 2.11 | 0.54 | 57.8 | 31.6 | -14.1 | -0.4 |
| -21 | 0.0250 | 2.29 | 0.54 | 47.3 | 31.6 | -24.6 | -0.8 |
| 14 | 0.0500 | 3.93 | 0.54 | 66.0 | 15.8 | -7.0 | -0.4 |
| -15 | 0.0500 | 4.17 | 0.54 | 59.0 | 15.8 | -14.0 | -0.9 |
| 16 | 0.0500 | 3.97 | 0.54 | 64.8 | 15.8 | -8.2 | -0.5 |
| 17 | 0.0500 | 3.68 | 0.54 | 73.3 | 15.8 | 0.2 | 0.0 |
| 10 | 0.1000 | 7.41 | 0.54 | 72.3 | 7.9 | -2.2 | -0.3 |
| 11 | 0.1000 | 7.57 | 0.54 | 70.0 | 7.9 | -4.5 | -0.6 |
| 12 | 0.1000 | 7.45 | 0.54 | 71.8 | 7.9 | -2.7 | -0.3 |
| 13 | 0.1000 | 7.35 | 0.54 | 73.2 | 7.9 | -1.3 | -0.2 |
| 5 | 0.2000 | 13.88 | 0.54 | 78.6 | 4.0 | 2.4 | 0.6 |
| 6 | 0.2000 | 13.79 | 0.54 | 79.2 | 4.0 | 3.0 | 0.8 |
| 7 | 0.2000 | 13.82 | 0.54 | 79.0 | 4.0 | 2.9 | 0.7 |
| 8 | 0.2000 | 14.53 | 0.54 | 73.8 | 4.0 | -2.4 | -0.6 |
| 9 | 0.2000 | 14.23 | 0.54 | 76.0 | 4.0 | -0.2 | 0.0 |
| 1 | 0.3999 | 27.65 | 0.55 | 77.7 | 2.0 | -0.2 | -0.1 |
| 2 | 0.3999 | 27.49 | 0.55 | 78.3 | 2.0 | 0.4 | 0.2 |
| 3 | 0.3999 | 27.92 | 0.55 | 76.7 | 2.0 | -1.2 | -0.6 |
| 4 | 0.3999 | 27.46 | 0.55 | 78.4 | 2.0 | 0.5 | 0.2 |

3.5 0.5

HT300a**T(K)= 573.15 p(MPa)= 10.56** AV(cm3/molal**0.5)= 99.588

Ms(g/mol)= 150.08 dw(kg/m3)= 716.62

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.740370E+01 0.237183E+01 32.0

-.240155E-02 0.787548E-03 32.8

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 4.01 st.w.dev.= 0.66

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.821452E+01 -.270890E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 3.97

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw |
|------|-------------|--------------|------|------|------------------|------|-------|
| 1 | 0.0260 | 2.54 | 0.19 | 19.3 | 14.4 | -2.2 | -0.2 |
| 2 | 0.0260 | 2.42 | 0.19 | 28.0 | 14.4 | 6.5 | 0.5 |
| 3 | 0.0260 | 2.38 | 0.19 | 31.0 | 14.4 | 9.5 | 0.7 |
| 4 | 0.0260 | 2.62 | 0.19 | 13.2 | 14.4 | -8.3 | -0.6 |
| 5 | 0.0502 | 4.66 | 0.20 | 28.4 | 7.6 | 2.4 | 0.3 |
| 6 | 0.0502 | 4.72 | 0.20 | 26.1 | 7.6 | 0.1 | 0.0 |
| 7 | 0.0502 | 4.75 | 0.20 | 25.0 | 7.6 | -1.0 | -0.1 |
| 8 | 0.0502 | 4.65 | 0.20 | 28.7 | 7.6 | 2.7 | 0.4 |
| 9 | 0.1000 | 9.31 | 0.21 | 27.9 | 4.1 | -3.9 | -1.0 |
| 10 | 0.1000 | 9.06 | 0.21 | 32.5 | 4.1 | 0.7 | 0.2 |
| 11 | 0.1000 | 8.91 | 0.21 | 35.5 | 4.1 | 3.7 | 0.9 |
| 12 | 0.1000 | 9.25 | 0.21 | 28.9 | 4.1 | -2.9 | -0.7 |
| 13 | 0.1972 | 17.31 | 0.25 | 37.6 | 2.4 | -0.8 | -0.3 |
| 14 | 0.1972 | 17.08 | 0.25 | 39.8 | 2.4 | 1.5 | 0.6 |
| 15 | 0.1972 | 17.41 | 0.25 | 36.6 | 2.4 | -1.8 | -0.7 |
| 16 | 0.1972 | 17.09 | 0.25 | 39.7 | 2.4 | 1.4 | 0.6 |
| 17 | 0.3998 | 32.87 | 0.34 | 47.2 | 1.6 | 2.1 | 1.3 |
| 18 | 0.3998 | 33.57 | 0.34 | 43.9 | 1.6 | -1.2 | -0.8 |
| 19 | 0.3998 | 33.48 | 0.34 | 44.3 | 1.6 | -0.8 | -0.5 |
| | | | | | | 4.0 | 0.7 |

HT300**T(K)= 573.89 p(MPa)= 27.96** AV(cm3/molal**0.5)= 62.676

Ms(g/mol)= 150.08 dw(kg/m3)= 746.41

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.342448E+02 0.243573E+01 7.1

-.104395E-02 0.710314E-03 68.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 1.32 st.w.dev.= 0.36

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.340985E+02 -.986389E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 1.32

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|-------|-------|
| -17 | 0.0250 | 2.99 | 0.44 | -13.7 | 31.6 | -56.8 | -1.8 |
| 18 | 0.0250 | 2.21 | 0.44 | 42.0 | 31.7 | -1.1 | 0.0 |
| -19 | 0.0250 | 3.09 | 0.44 | -20.6 | 31.6 | -63.6 | -2.0 |
| -20 | 0.0250 | 2.40 | 0.44 | 28.7 | 31.7 | -14.4 | -0.5 |
| -13 | 0.0500 | 4.53 | 0.44 | 38.1 | 15.8 | -8.0 | -0.5 |

| | | | | | | | |
|----|--------|-------|------|------|------|-------|---------|
| 14 | 0.0500 | 4.33 | 0.44 | 45.5 | 15.8 | -0.6 | 0.0 |
| 15 | 0.0500 | 4.36 | 0.44 | 44.3 | 15.8 | -1.9 | -0.1 |
| 16 | 0.0500 | 4.29 | 0.44 | 46.8 | 15.8 | 0.6 | 0.0 |
| -9 | 0.1000 | 9.27 | 0.44 | 34.2 | 7.9 | -15.8 | -2.0 |
| 10 | 0.1000 | 8.32 | 0.44 | 51.1 | 7.9 | 1.1 | 0.1 |
| 11 | 0.1000 | 8.31 | 0.44 | 51.4 | 7.9 | 1.3 | 0.2 |
| 12 | 0.1000 | 8.34 | 0.44 | 50.8 | 7.9 | 0.8 | 0.1 |
| 5 | 0.2000 | 16.08 | 0.45 | 55.6 | 4.0 | 0.9 | 0.2 |
| 6 | 0.2000 | 16.50 | 0.45 | 51.8 | 4.0 | -2.9 | -0.7 |
| 7 | 0.2000 | 16.09 | 0.45 | 55.5 | 4.0 | 0.8 | 0.2 |
| 8 | 0.2000 | 16.16 | 0.45 | 54.9 | 4.0 | 0.2 | 0.1 |
| 1 | 0.3999 | 30.87 | 0.46 | 60.0 | 2.0 | 0.3 | 0.1 |
| 2 | 0.3999 | 30.58 | 0.46 | 61.3 | 2.0 | 1.5 | 0.8 |
| 3 | 0.3999 | 31.18 | 0.46 | 58.7 | 2.0 | -1.1 | -0.5 |
| 4 | 0.3999 | 31.08 | 0.46 | 59.1 | 2.0 | -0.7 | -0.3 |
| | | | | | | | 1.3 0.4 |

I.1.2. Triflate de sodium

NaT25b

T(K) = 298.08 p(MPa) = 31.03 AV(cm³/molal**0.5)= 1.736
 Ms(g/mol)= 172.06 dw(kg/m³)= 1010.58
 correlation equation Pitzer
 param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
 0.733152E+02 0.922511E+00 1.3
 0.104647E-02 0.923483E-03 88.2
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 st.dev.(cm³/mol)= 1.17 st.w.dev.= 0.65
 param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
 0.726909E+02 0.161507E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 1.09

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m ³ | erd | Vap | erVap cm ³ /mol | dVap | dVapw |
|------|-------------|--------------------------|------|------|-------------------------------|------|---------|
| 3 | 0.0235 | 2.33 | 0.05 | 73.1 | 2.0 | -0.5 | -0.3 |
| 9 | 0.0235 | 2.36 | 0.05 | 71.7 | 2.0 | -2.0 | -1.0 |
| 10 | 0.0235 | 2.38 | 0.05 | 70.9 | 2.0 | -2.8 | -1.4 |
| 7 | 0.0507 | 4.92 | 0.07 | 74.9 | 1.3 | 1.0 | 0.8 |
| 8 | 0.0507 | 4.93 | 0.07 | 74.7 | 1.3 | 0.8 | 0.7 |
| 12 | 0.0507 | 4.95 | 0.07 | 74.2 | 1.3 | 0.3 | 0.2 |
| 5 | 0.1487 | 14.35 | 0.15 | 74.7 | 1.0 | 0.1 | 0.1 |
| 6 | 0.1487 | 14.38 | 0.15 | 74.5 | 1.0 | -0.1 | -0.1 |
| 11 | 0.1487 | 14.32 | 0.15 | 74.9 | 1.0 | 0.3 | 0.3 |
| 1 | 0.2882 | 27.29 | 0.26 | 75.5 | 0.9 | 0.0 | 0.0 |
| 2 | 0.2882 | 27.36 | 0.26 | 75.3 | 0.9 | -0.3 | -0.3 |
| 4 | 0.2882 | 27.26 | 0.26 | 75.6 | 0.9 | 0.1 | 0.1 |
| | | | | | | | 1.2 0.6 |

NaT50a

T(K) = 323.13 p(MPa) = 0.14 AV(cm³/molal**0.5)= 2.359
 Ms(g/mol)= 172.06 dw(kg/m³)= 988.05
 correlation equation Pitzer
 param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
 0.763011E+02 0.164720E+01 2.2
 0.101687E-02 0.122510E-02 120.5

```

0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(cm3/mol)=  0.91      st.w.dev.=  0.35
param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.755847E+02  0.156068E-02  0.000000E+00  0.000000E+00      0.78

```

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw |
|------|-------------|--------------|------|------|------------------|------|---------|
| -1 | 0.0250 | 2.59 | 0.15 | 67.8 | 6.2 | -9.0 | -1.4 |
| -2 | 0.0250 | 2.47 | 0.15 | 72.9 | 6.2 | -3.8 | -0.6 |
| 3 | 0.0501 | 4.82 | 0.16 | 75.3 | 3.2 | -1.7 | -0.5 |
| 4 | 0.0501 | 4.73 | 0.16 | 77.0 | 3.2 | -0.1 | 0.0 |
| 5 | 0.1503 | 13.93 | 0.20 | 78.1 | 1.4 | 0.2 | 0.1 |
| 6 | 0.1503 | 13.91 | 0.20 | 78.2 | 1.4 | 0.4 | 0.3 |
| 7 | 0.3007 | 27.26 | 0.30 | 79.1 | 1.0 | 0.2 | 0.2 |
| 8 | 0.3007 | 27.39 | 0.30 | 78.6 | 1.0 | -0.3 | -0.3 |
| | | | | | | | 0.9 0.4 |

NaT50b

```

T(K)= 323.15 p(MPa)= 27.45 AV(cm3/molal**0.5)= 2.198
Ms(g/mol)= 172.06 dw(kg/m3)= 999.62
correlation equation Pitzer
param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
0.764077E+02      0.191038E+01      2.5
0.106311E-02      0.146029E-02      137.4
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(cm3/mol)=  2.22      st.w.dev.=  0.61
param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.748055E+02  0.234826E-02  0.000000E+00  0.000000E+00      1.86

```

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw |
|------|-------------|--------------|------|------|------------------|------|---------|
| 1 | 0.0250 | 2.36 | 0.15 | 77.4 | 5.8 | 0.6 | 0.1 |
| 2 | 0.0250 | 2.49 | 0.15 | 72.1 | 5.8 | -4.8 | -0.8 |
| 9 | 0.0250 | 2.44 | 0.15 | 74.3 | 5.8 | -2.5 | -0.4 |
| 3 | 0.0501 | 4.80 | 0.15 | 75.8 | 3.0 | -1.3 | -0.4 |
| 4 | 0.0501 | 4.85 | 0.15 | 74.8 | 3.0 | -2.3 | -0.8 |
| 10 | 0.0501 | 4.69 | 0.15 | 78.1 | 3.0 | 1.0 | 0.3 |
| 5 | 0.1503 | 13.81 | 0.20 | 79.1 | 1.3 | 1.1 | 0.9 |
| 6 | 0.1503 | 13.92 | 0.20 | 78.3 | 1.3 | 0.4 | 0.3 |
| 7 | 0.3007 | 27.24 | 0.29 | 79.3 | 1.0 | 0.2 | 0.3 |
| 8 | 0.3007 | 27.49 | 0.29 | 78.5 | 1.0 | -0.6 | -0.6 |
| | | | | | | | 2.2 0.6 |

NaT100a

```

T(K)= 373.17 p(MPa)= 1.12 AV(cm3/molal**0.5)= 4.098
Ms(g/mol)= 172.06 dw(kg/m3)= 958.83
correlation equation Pitzer
param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
0.803415E+02      0.563159E+00      0.7
-.130108E-04      0.402209E-03      3091.3
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(cm3/mol)=  0.46      st.w.dev.=  0.38

```

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.803541E+02 -0.202651E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 0.46

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw |
|------|-------------|--------------|------|------|------------------|------|-------|
| 1 | 0.0249 | 2.25 | 0.07 | 81.1 | 3.0 | 0.2 | 0.1 |
| 2 | 0.0249 | 2.24 | 0.07 | 81.4 | 3.0 | 0.5 | 0.2 |
| 9 | 0.0249 | 2.24 | 0.07 | 81.2 | 3.0 | 0.3 | 0.1 |
| 15 | 0.0249 | 2.27 | 0.07 | 80.2 | 3.0 | -0.8 | -0.3 |
| 16 | 0.0249 | 2.26 | 0.07 | 80.5 | 3.0 | -0.4 | -0.1 |
| 5 | 0.0506 | 4.54 | 0.08 | 81.5 | 1.7 | 0.4 | 0.2 |
| 6 | 0.0506 | 4.54 | 0.08 | 81.4 | 1.7 | 0.2 | 0.1 |
| 10 | 0.0506 | 4.55 | 0.08 | 81.3 | 1.7 | 0.2 | 0.1 |
| 14 | 0.0506 | 4.56 | 0.08 | 81.0 | 1.7 | -0.2 | -0.1 |
| 3 | 0.1482 | 13.17 | 0.15 | 81.7 | 1.1 | 0.0 | 0.0 |
| 4 | 0.1482 | 13.24 | 0.15 | 81.2 | 1.1 | -0.5 | -0.4 |
| 11 | 0.1482 | 13.16 | 0.15 | 81.7 | 1.1 | 0.1 | 0.1 |
| 7 | 0.3003 | 26.32 | 0.26 | 81.9 | 1.0 | -0.2 | -0.2 |
| 8 | 0.3003 | 26.38 | 0.26 | 81.7 | 1.0 | -0.4 | -0.4 |
| 12 | 0.3003 | 25.98 | 0.26 | 83.1 | 1.0 | 1.1 | 1.1 |
| 13 | 0.3003 | 26.38 | 0.26 | 81.6 | 1.0 | -0.4 | -0.4 |
| | | | | | | 0.5 | 0.4 |

NaT100c

T(K)= 373.21 p(MPa)= 27.46 AV(cm3/molal**0.5)= 3.675

Ms(g/mol)= 172.06 dw(kg/m3)= 970.70

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.799791E+02 0.297060E+00 0.4

-.886714E-04 0.208600E-03 235.3

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 0.62 st.w.dev.= 0.25

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.797511E+02 0.685598E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 0.61

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw |
|------|-------------|--------------|------|------|------------------|------|-------|
| 17 | 0.0250 | 2.33 | 0.09 | 78.2 | 3.9 | -2.3 | -0.6 |
| 18 | 0.0250 | 2.27 | 0.09 | 80.7 | 3.9 | 0.2 | 0.1 |
| 19 | 0.0250 | 2.30 | 0.09 | 79.6 | 3.9 | -0.9 | -0.2 |
| 20 | 0.0250 | 2.28 | 0.09 | 80.2 | 3.9 | -0.3 | -0.1 |
| 1 | 0.0253 | 2.30 | 0.09 | 80.5 | 3.8 | 0.0 | 0.0 |
| 2 | 0.0253 | 2.30 | 0.09 | 80.6 | 3.8 | 0.1 | 0.0 |
| 3 | 0.0253 | 2.28 | 0.09 | 81.3 | 3.8 | 0.8 | 0.2 |
| 4 | 0.0253 | 2.32 | 0.09 | 79.6 | 3.8 | -0.9 | -0.2 |
| 5 | 0.0496 | 4.46 | 0.10 | 81.3 | 2.1 | 0.7 | 0.3 |
| 6 | 0.0496 | 4.53 | 0.10 | 79.9 | 2.1 | -0.7 | -0.3 |
| 7 | 0.0496 | 4.56 | 0.10 | 79.4 | 2.1 | -1.3 | -0.6 |
| 8 | 0.0496 | 4.49 | 0.10 | 80.8 | 2.1 | 0.2 | 0.1 |
| 21 | 0.0500 | 4.52 | 0.10 | 80.9 | 2.1 | 0.2 | 0.1 |
| 22 | 0.0500 | 4.53 | 0.10 | 80.7 | 2.1 | 0.0 | 0.0 |
| 23 | 0.0500 | 4.53 | 0.10 | 80.7 | 2.1 | 0.0 | 0.0 |
| 24 | 0.0500 | 4.51 | 0.10 | 81.2 | 2.1 | 0.5 | 0.2 |
| 9 | 0.1494 | 13.31 | 0.16 | 81.6 | 1.1 | 0.5 | 0.5 |
| 10 | 0.1494 | 13.41 | 0.16 | 80.9 | 1.1 | -0.2 | -0.2 |
| 11 | 0.1494 | 13.32 | 0.16 | 81.5 | 1.1 | 0.4 | 0.4 |

| | | | | | | | |
|----|--------|-------|------|------|-----|------|------|
| 12 | 0.1494 | 13.43 | 0.16 | 80.7 | 1.1 | -0.3 | -0.3 |
| 25 | 0.1500 | 13.43 | 0.16 | 81.1 | 1.1 | 0.0 | 0.0 |
| 26 | 0.1500 | 13.46 | 0.16 | 80.9 | 1.1 | -0.2 | -0.2 |
| 27 | 0.1500 | 13.43 | 0.16 | 81.1 | 1.1 | 0.1 | 0.1 |
| 28 | 0.1500 | 13.39 | 0.16 | 81.4 | 1.1 | 0.4 | 0.3 |
| 13 | 0.2934 | 25.89 | 0.27 | 81.4 | 1.0 | 0.1 | 0.1 |
| 14 | 0.2934 | 25.97 | 0.27 | 81.1 | 1.0 | -0.2 | -0.2 |
| 15 | 0.2934 | 25.94 | 0.27 | 81.2 | 1.0 | -0.1 | -0.1 |
| 16 | 0.2934 | 25.95 | 0.27 | 81.2 | 1.0 | -0.2 | -0.2 |
| 29 | 0.3004 | 26.48 | 0.27 | 81.5 | 1.0 | 0.1 | 0.1 |
| 30 | 0.3004 | 26.52 | 0.27 | 81.3 | 1.0 | 0.0 | 0.0 |
| 31 | 0.3004 | 26.50 | 0.27 | 81.4 | 1.0 | 0.1 | 0.1 |
| 32 | 0.3004 | 26.51 | 0.27 | 81.4 | 1.0 | 0.0 | 0.0 |

0.6 0.3

NaT200a

T(K) = 473.38 p(MPa) = 2.64 AV(cm³/molal**0.5) = 14.962

Ms(g/mol) = 172.06 dw(kg/m³) = 865.31

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.808006E+02 0.137342E+01 1.7

-.751252E-03 0.678316E-03 90.3

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm³/mol) = 1.04 st.w.dev. = 0.22

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.807651E+02 -.730778E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 1.04

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m ³ | erd | Vap | erVap cm ³ /mol | dVap | dVapw |
|------|-------------|--------------------------|------|------|-------------------------------|------|-------|
| 6 | 0.0254 | 2.18 | 0.18 | 84.2 | 9.2 | 1.3 | 0.1 |
| 7 | 0.0254 | 2.23 | 0.18 | 81.1 | 9.2 | -1.7 | -0.2 |
| 5 | 0.0502 | 4.31 | 0.18 | 83.8 | 4.8 | 0.3 | 0.1 |
| 3 | 0.1510 | 12.83 | 0.22 | 84.1 | 1.9 | -0.6 | -0.3 |
| 4 | 0.1510 | 12.71 | 0.22 | 85.2 | 1.9 | 0.5 | 0.3 |
| 1 | 0.3020 | 25.13 | 0.30 | 85.2 | 1.3 | -0.1 | -0.1 |
| 2 | 0.3020 | 25.08 | 0.30 | 85.4 | 1.3 | 0.1 | 0.1 |

1.0 0.2

NaT200b

T(K) = 473.50 p(MPa) = 28.52 AV(cm³/molal**0.5) = 11.979

Ms(g/mol) = 172.06 dw(kg/m³) = 883.33

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.780707E+02 0.565392E+01 7.2

0.187214E-03 0.264025E-02 1410.3

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm³/mol) = 3.60 st.w.dev. = 0.13

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.765113E+02 0.104392E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 3.41

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m ³ | erd | Vap | erVap cm ³ /mol | dVap | dVapw |
|------|-------------|--------------------------|------|------|-------------------------------|------|-------|
| 9 | 0.0250 | 2.26 | 1.86 | 79.0 | 95.1 | -0.9 | 0.0 |

| | | | | | | | |
|-------|--------|-------|------|-------|------|-------|------|
| -10 | 0.0250 | 2.73 | 1.86 | 54.7 | 95.0 | -25.2 | -0.3 |
| 11 | 0.0250 | 2.35 | 1.86 | 74.2 | 95.1 | -5.7 | -0.1 |
| -1 | 0.0501 | 3.57 | 1.86 | 103.0 | 47.5 | 22.5 | 0.5 |
| -2 | 0.0501 | 3.53 | 1.86 | 103.9 | 47.5 | 23.4 | 0.5 |
| 3 | 0.0501 | 4.63 | 1.86 | 75.9 | 47.4 | -4.6 | -0.1 |
| 4 | 0.0501 | 4.34 | 1.86 | 83.4 | 47.5 | 2.8 | 0.1 |
| 12 | 0.0501 | 4.40 | 1.86 | 81.9 | 47.4 | 1.3 | 0.0 |
| 5 | 0.1503 | 12.62 | 1.87 | 86.0 | 15.8 | 3.9 | 0.2 |
| 6 | 0.1503 | 13.48 | 1.87 | 78.7 | 15.8 | -3.4 | -0.2 |
| 7 | 0.3007 | 25.48 | 1.88 | 83.8 | 7.9 | 0.2 | 0.0 |
| 8 | 0.3007 | 25.59 | 1.88 | 83.3 | 7.9 | -0.3 | 0.0 |
| ----- | | | | | | | |
| | | | | | | 3.6 | 0.1 |

NaT250a

T(K) = 523.15 p(MPa) = 10.46 AV(cm³/molal**0.5) = 31.265

Ms(g/mol) = 172.06 dw(kg/m³) = 806.36

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.655418E+02 0.911502E+00 1.4

-.615746E-03 0.411003E-03 66.7

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm³/mol) = 1.20 st.w.dev. = 0.24

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.648392E+02 -.281201E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 1.10

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m ³ | erd | Vap | erVap cm ³ /mol | dVap | dVapw |
|-------|-------------|--------------------------|------|------|-------------------------------|------|-------|
| ----- | | | | | | | |
| 1 | 0.0251 | 2.35 | 0.18 | 69.2 | 10.9 | -0.7 | -0.1 |
| 2 | 0.0251 | 2.35 | 0.18 | 69.4 | 10.9 | -0.5 | 0.0 |
| 3 | 0.0251 | 2.38 | 0.18 | 67.1 | 10.9 | -2.8 | -0.3 |
| 4 | 0.0251 | 2.32 | 0.18 | 71.2 | 10.9 | 1.3 | 0.1 |
| 5 | 0.0502 | 4.71 | 0.18 | 68.7 | 5.6 | -2.8 | -0.5 |
| 6 | 0.0502 | 4.62 | 0.18 | 71.4 | 5.6 | -0.1 | 0.0 |
| 7 | 0.0502 | 4.63 | 0.18 | 71.0 | 5.6 | -0.5 | -0.1 |
| 8 | 0.0502 | 4.61 | 0.18 | 71.6 | 5.6 | 0.1 | 0.0 |
| 9 | 0.1500 | 13.33 | 0.22 | 75.4 | 2.2 | 0.8 | 0.3 |
| 10 | 0.1500 | 13.44 | 0.22 | 74.4 | 2.2 | -0.3 | -0.1 |
| 11 | 0.1500 | 13.39 | 0.22 | 74.9 | 2.2 | 0.2 | 0.1 |
| 12 | 0.1500 | 13.36 | 0.22 | 75.1 | 2.2 | 0.4 | 0.2 |
| 13 | 0.3000 | 25.98 | 0.30 | 77.7 | 1.5 | 0.6 | 0.4 |
| 14 | 0.3000 | 26.14 | 0.30 | 76.9 | 1.5 | -0.2 | -0.2 |
| 15 | 0.3000 | 26.15 | 0.30 | 76.8 | 1.5 | -0.3 | -0.2 |
| 16 | 0.3000 | 26.15 | 0.30 | 76.8 | 1.5 | -0.3 | -0.2 |
| ----- | | | | | | | |
| | | | | | | 1.2 | 0.2 |

NaT250

T(K) = 523.00 p(MPa) = 28.04 AV(cm³/molal**0.5) = 24.608

Ms(g/mol) = 172.06 dw(kg/m³) = 824.07

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.692239E+02 0.319045E+01 4.6

0.821407E-03 0.147187E-02 179.2

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm³/mol) = 2.47 st.w.dev. = 0.23

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.696207E+02 0.644502E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 2.45

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw |
|------|-------------|--------------|------|------|------------------|------|-------|
| -10 | 0.0230 | 2.26 | 0.54 | 63.8 | 34.4 | -9.0 | -0.3 |
| 11 | 0.0230 | 2.12 | 0.54 | 72.9 | 34.4 | 0.0 | 0.0 |
| 12 | 0.0230 | 2.18 | 0.54 | 69.0 | 34.4 | -3.9 | -0.1 |
| 7 | 0.0460 | 4.05 | 0.54 | 78.6 | 17.2 | 4.4 | 0.3 |
| -8 | 0.0460 | 3.94 | 0.54 | 82.4 | 17.2 | 8.1 | 0.5 |
| 9 | 0.0460 | 4.12 | 0.54 | 76.5 | 17.2 | 2.3 | 0.1 |
| 4 | 0.1377 | 11.95 | 0.55 | 79.9 | 5.9 | 2.1 | 0.4 |
| 5 | 0.1377 | 12.29 | 0.55 | 76.2 | 5.8 | -1.5 | -0.3 |
| 6 | 0.1377 | 12.30 | 0.55 | 76.1 | 5.8 | -1.6 | -0.3 |
| 1 | 0.2750 | 23.32 | 0.58 | 81.6 | 3.1 | 0.4 | 0.1 |
| 2 | 0.2750 | 23.38 | 0.58 | 81.3 | 3.1 | 0.1 | 0.0 |
| 3 | 0.2750 | 23.47 | 0.58 | 80.8 | 3.1 | -0.4 | -0.1 |
| | | | | | | 2.5 | 0.2 |

NaT300a

T(K)= 573.16 p(MPa)= 10.57 AV(cm3/molal**0.5)= 99.601

Ms(g/mol)= 172.06 dw(kg/m3)= 716.61

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.126810E+02 0.359399E+01 28.3

-.521353E-02 0.270869E-02 52.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 2.01 st.w.dev.= 0.28

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.140360E+02 -.630343E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 1.80

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw |
|------|-------------|--------------|------|------|------------------|-------|-------|
| 1 | 0.0252 | 2.76 | 0.14 | 26.7 | 10.6 | 0.8 | 0.1 |
| -2 | 0.0252 | 3.01 | 0.14 | 7.8 | 10.6 | -18.1 | -1.7 |
| -3 | 0.0252 | 3.06 | 0.14 | 3.3 | 10.6 | -22.6 | -2.1 |
| 4 | 0.0252 | 2.72 | 0.14 | 30.0 | 10.6 | 4.1 | 0.4 |
| 5 | 0.0502 | 5.44 | 0.14 | 28.8 | 5.6 | -1.1 | -0.2 |
| -6 | 0.0502 | 5.77 | 0.14 | 16.0 | 5.6 | -13.9 | -2.5 |
| 7 | 0.0502 | 5.43 | 0.14 | 29.4 | 5.6 | -0.6 | -0.1 |
| 8 | 0.1498 | 15.52 | 0.20 | 37.5 | 2.5 | 0.6 | 0.2 |
| -9 | 0.1498 | 15.87 | 0.20 | 33.0 | 2.5 | -3.9 | -1.5 |
| 10 | 0.1498 | 15.64 | 0.20 | 36.1 | 2.5 | -0.8 | -0.3 |
| 11 | 0.1498 | 15.55 | 0.20 | 37.2 | 2.5 | 0.3 | 0.1 |
| | | | | | | 2.0 | 0.3 |

NaT300

T(K)= 573.85 p(MPa)= 27.67 AV(cm3/molal**0.5)= 63.022

Ms(g/mol)= 172.06 dw(kg/m3)= 746.04

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.379142E+02 0.588247E+01 15.5

-.121553E-02 0.244316E-02 201.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm³/mol)= 6.96 st.w.dev.= 0.43
 param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
 0.334627E+02 0.924922E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 6.11

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw |
|------|-------------|--------------|------|------|------------------|-------|-------|
| 10 | 0.0230 | 2.61 | 0.44 | 27.1 | 34.5 | -19.3 | -0.6 |
| 11 | 0.0230 | 2.47 | 0.44 | 38.1 | 34.5 | -8.3 | -0.2 |
| 12 | 0.0230 | 2.45 | 0.44 | 39.3 | 34.5 | -7.1 | -0.2 |
| 13 | 0.0230 | 2.36 | 0.44 | 46.5 | 34.5 | 0.1 | 0.0 |
| 6 | 0.0460 | 4.51 | 0.45 | 54.1 | 17.3 | 4.7 | 0.3 |
| 7 | 0.0460 | 4.64 | 0.45 | 48.9 | 17.3 | -0.5 | 0.0 |
| 8 | 0.0460 | 4.62 | 0.45 | 49.9 | 17.3 | 0.4 | 0.0 |
| 9 | 0.0460 | 4.65 | 0.45 | 48.7 | 17.3 | -0.7 | 0.0 |
| 4 | 0.1377 | 13.26 | 0.46 | 56.6 | 5.9 | 1.0 | 0.2 |
| 5 | 0.1377 | 13.32 | 0.46 | 55.8 | 5.9 | 0.1 | 0.0 |
| 1 | 0.2750 | 26.06 | 0.50 | 58.3 | 3.2 | -2.1 | -0.6 |
| 2 | 0.2750 | 25.92 | 0.50 | 59.2 | 3.2 | -1.1 | -0.4 |
| 3 | 0.2750 | 25.26 | 0.50 | 63.4 | 3.2 | 3.1 | 1.0 |
| | | | | | | 7.0 | 0.4 |

I.1.3. Triflates de lanthanides

I.1.3.1. Triflate de lanthane

La25b

T(K)= 298.07 p(MPa)= 31.06 AV(cm³/molal**0.5)= 1.736
 Ms(g/mol)= 586.12 dw(kg/m3)= 1010.59

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.186362E+03 0.163559E+01 0.9

0.645437E-03 0.582461E-03 90.2

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm³/mol)= 1.44 st.w.dev.= 0.53

param. V0,B1,B0,C acid

0.746000E+02 -.380500E-04 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.186136E+03 0.709323E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 1.43

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| 7 | 0.0253 | 10.55 | 0.11 | 189.9 | 3.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0070 | 164.9 |
| 8 | 0.0253 | 10.61 | 0.11 | 187.6 | 3.3 | -2.3 | -0.7 | 0.0070 | 163.1 |
| -12 | 0.0253 | 10.45 | 0.11 | 193.6 | 3.3 | 3.7 | 1.1 | 0.0070 | 167.8 |
| 5 | 0.0507 | 21.00 | 0.18 | 190.4 | 2.6 | -0.8 | -0.3 | 0.0140 | 165.4 |
| 6 | 0.0507 | 21.00 | 0.18 | 190.4 | 2.6 | -0.8 | -0.3 | 0.0140 | 165.4 |
| 11 | 0.0507 | 20.93 | 0.18 | 191.7 | 2.6 | 0.4 | 0.2 | 0.0140 | 166.4 |
| 3 | 0.1564 | 61.19 | 0.49 | 195.7 | 2.6 | 1.2 | 0.5 | 0.0242 | 179.5 |
| 4 | 0.1564 | 61.27 | 0.49 | 195.3 | 2.6 | 0.7 | 0.3 | 0.0242 | 179.1 |
| 10 | 0.1564 | 60.93 | 0.49 | 197.3 | 2.6 | 2.8 | 1.1 | 0.0242 | 180.9 |
| 1 | 0.3023 | 114.26 | 0.94 | 197.1 | 2.5 | -0.5 | -0.2 | 0.0442 | 181.5 |
| 2 | 0.3023 | 114.54 | 0.94 | 196.2 | 2.5 | -1.4 | -0.5 | 0.0442 | 180.8 |
| 9 | 0.3023 | 114.17 | 0.94 | 197.4 | 2.5 | -0.2 | -0.1 | 0.0442 | 181.8 |
| | | | | | | 1.4 | 0.5 | | |

Ia50a

T(K)= 323.13 p(MPa)= 0.14 AV(cm3/molal**0.5)= 2.359
 Ms(g/mol)= 586.12 dw(kg/m3)= 988.06
 correlation equation Pitzer
 param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
 0.195784E+03 0.221207E+01 1.1
 -.400479E-03 0.622000E-03 155.3
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 st.dev.(cm3/mol)= 1.23 st.w.dev.= 0.31
 param. V0,B1,B0,C acid
 0.778000E+02 -.139650E-03 0.000000E+00 0.000000E+00
 param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
 0.195560E+03 -.338234E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 1.22

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| 1 | 0.0250 | 9.57 | 0.20 | 200.2 | 8.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0003 | 198.7 |
| 2 | 0.0250 | 9.57 | 0.20 | 199.8 | 8.2 | -0.3 | 0.0 | 0.0003 | 198.4 |
| 3 | 0.0500 | 19.02 | 0.28 | 200.5 | 5.5 | -1.0 | -0.2 | 0.0006 | 199.0 |
| 4 | 0.0500 | 19.02 | 0.28 | 200.6 | 5.5 | -0.8 | -0.1 | 0.0006 | 199.2 |
| 5 | 0.1500 | 55.26 | 0.64 | 205.1 | 4.2 | 1.4 | 0.3 | 0.0016 | 203.8 |
| 6 | 0.1500 | 55.53 | 0.64 | 203.3 | 4.2 | -0.5 | -0.1 | 0.0016 | 202.0 |
| 9 | 0.1500 | 55.32 | 0.64 | 204.7 | 4.2 | 0.9 | 0.2 | 0.0016 | 203.4 |
| 7 | 0.3000 | 107.40 | 1.15 | 204.9 | 3.7 | -0.3 | -0.1 | 0.0030 | 203.6 |
| 8 | 0.3000 | 107.94 | 1.15 | 203.1 | 3.7 | -2.1 | -0.6 | 0.0030 | 201.9 |
| 10 | 0.3000 | 106.77 | 1.15 | 206.9 | 3.7 | 1.8 | 0.5 | 0.0030 | 205.7 |
| | | | | | | 1.2 | 0.3 | | |

Ia50b

T(K)= 323.15 p(MPa)= 27.83 AV(cm3/molal**0.5)= 2.196
 Ms(g/mol)= 586.12 dw(kg/m3)= 999.77
 correlation equation Pitzer
 param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
 0.196732E+03 0.359844E+01 1.8
 -.887569E-03 0.105597E-02 119.0
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 st.dev.(cm3/mol)= 2.66 st.w.dev.= 0.45
 param. V0,B1,B0,C acid
 0.768000E+02 0.437090E-03 0.000000E+00 0.000000E+00
 param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
 0.196503E+03 -.821023E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 2.65

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| 1 | 0.0250 | 9.68 | 0.21 | 197.9 | 8.3 | -2.7 | -0.3 | 0.0003 | 196.5 |
| 2 | 0.0250 | 9.54 | 0.21 | 203.5 | 8.3 | 3.0 | 0.4 | 0.0003 | 202.0 |
| 3 | 0.0500 | 18.99 | 0.28 | 203.4 | 5.5 | 1.8 | 0.3 | 0.0006 | 201.9 |
| 4 | 0.0500 | 19.30 | 0.28 | 197.2 | 5.5 | -4.4 | -0.8 | 0.0006 | 195.7 |
| 5 | 0.1500 | 55.73 | 0.65 | 203.9 | 4.2 | 1.0 | 0.2 | 0.0016 | 202.6 |
| 6 | 0.1500 | 55.67 | 0.65 | 204.3 | 4.2 | 1.3 | 0.3 | 0.0016 | 202.9 |
| 7 | 0.3000 | 108.44 | 1.18 | 203.2 | 3.7 | 0.2 | 0.1 | 0.0030 | 202.0 |
| 8 | 0.3000 | 108.82 | 1.18 | 202.0 | 3.7 | -1.0 | -0.3 | 0.0030 | 200.8 |
| | | | | | | 2.7 | 0.4 | | |

Ia100a

T(K)= 373.16 p(MPa)= 1.13 AV(cm3/molal**0.5)= 4.097

Ms(g/mol)= 586.11 dw(kg/m3)= 958.84

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.192322E+03 0.898321E+00 0.5

-.942729E-03 0.204209E-03 21.7

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 1.44 st.w.dev.= 0.42

param. V0,B1,B0,C acid

0.795000E+02 0.214660E-04 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.193467E+03 -.120882E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 1.19

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| 1 | 0.0249 | 9.35 | 0.10 | 201.4 | 4.2 | 1.7 | 0.4 | 0.0001 | 200.9 |
| 2 | 0.0249 | 9.33 | 0.10 | 202.1 | 4.2 | 2.4 | 0.6 | 0.0001 | 201.6 |
| 3 | 0.0249 | 9.34 | 0.10 | 201.7 | 4.2 | 2.0 | 0.5 | 0.0001 | 201.2 |
| 14 | 0.0249 | 9.32 | 0.10 | 202.6 | 4.2 | 2.9 | 0.7 | 0.0001 | 202.1 |
| -15 | 0.0499 | 18.39 | 0.10 | 206.5 | 2.2 | 4.7 | 2.1 | 0.0001 | 206.3 |
| 4 | 0.0502 | 18.73 | 0.10 | 201.6 | 2.2 | -0.2 | -0.1 | 0.0001 | 201.3 |
| 5 | 0.0502 | 18.77 | 0.10 | 200.8 | 2.2 | -1.0 | -0.4 | 0.0001 | 200.6 |
| 6 | 0.0502 | 18.75 | 0.10 | 201.3 | 2.2 | -0.5 | -0.2 | 0.0001 | 201.1 |
| -13 | 0.0502 | 18.89 | 0.10 | 198.3 | 2.2 | -3.5 | -1.6 | 0.0001 | 198.0 |
| 7 | 0.1499 | 54.33 | 0.16 | 205.5 | 1.2 | 0.3 | 0.2 | 0.0003 | 205.3 |
| 8 | 0.1499 | 54.41 | 0.16 | 205.0 | 1.2 | -0.3 | -0.3 | 0.0003 | 204.7 |
| 9 | 0.1499 | 54.44 | 0.16 | 204.8 | 1.2 | -0.5 | -0.4 | 0.0003 | 204.5 |
| 10 | 0.2995 | 105.21 | 0.27 | 206.6 | 0.9 | -0.1 | -0.1 | 0.0006 | 206.4 |
| 11 | 0.2995 | 105.22 | 0.27 | 206.6 | 0.9 | -0.1 | -0.1 | 0.0006 | 206.3 |
| 12 | 0.2995 | 105.09 | 0.27 | 207.1 | 0.9 | 0.4 | 0.4 | 0.0006 | 206.8 |
| | | | | | | 1.4 | 0.4 | | |

Ia100b

T(K)= 373.23 p(MPa)= 27.42 AV(cm3/molal**0.5)= 3.677

Ms(g/mol)= 586.12 dw(kg/m3)= 970.67

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.202988E+03 0.386572E+00 0.2

-.119408E-02 0.102430E-03 8.6

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 0.55 st.w.dev.= 0.13

param. V0,B1,B0,C acid

0.792000E+02 -.230580E-03 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.203127E+03 -.122668E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 0.54

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| -13 | 0.0250 | 9.40 | 0.13 | 203.3 | 5.6 | -6.2 | -1.1 | 0.0001 | 202.8 |
| 14 | 0.0250 | 9.22 | 0.13 | 210.8 | 5.6 | 1.4 | 0.2 | 0.0001 | 210.3 |
| 15 | 0.0250 | 9.24 | 0.13 | 209.7 | 5.6 | 0.3 | 0.1 | 0.0001 | 209.2 |
| 16 | 0.0250 | 9.26 | 0.13 | 209.1 | 5.6 | -0.3 | -0.1 | 0.0001 | 208.6 |
| 1 | 0.0257 | 9.50 | 0.13 | 209.7 | 5.5 | 0.2 | 0.0 | 0.0001 | 209.2 |

| | | | | | | | | | |
|-----|--------|--------|------|-------|-----|------|------|--------|-------|
| 2 | 0.0257 | 9.48 | 0.13 | 210.6 | 5.5 | 1.0 | 0.2 | 0.0001 | 210.1 |
| 3 | 0.0257 | 9.50 | 0.13 | 209.9 | 5.5 | 0.3 | 0.1 | 0.0001 | 209.3 |
| 4 | 0.0500 | 18.35 | 0.20 | 210.5 | 4.2 | -0.7 | -0.2 | 0.0001 | 210.2 |
| 5 | 0.0500 | 18.31 | 0.20 | 211.3 | 4.2 | 0.1 | 0.0 | 0.0001 | 211.0 |
| 6 | 0.0500 | 18.35 | 0.20 | 210.6 | 4.2 | -0.6 | -0.1 | 0.0001 | 210.3 |
| 17 | 0.0501 | 18.34 | 0.20 | 211.3 | 4.2 | 0.2 | 0.0 | 0.0001 | 211.1 |
| 18 | 0.0501 | 18.35 | 0.20 | 211.2 | 4.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0001 | 210.9 |
| 19 | 0.0501 | 18.33 | 0.20 | 211.6 | 4.2 | 0.4 | 0.1 | 0.0001 | 211.3 |
| 20 | 0.0501 | 18.36 | 0.20 | 211.0 | 4.2 | -0.2 | 0.0 | 0.0001 | 210.7 |
| -21 | 0.1499 | 53.16 | 0.51 | 215.8 | 3.6 | 2.1 | 0.6 | 0.0003 | 215.5 |
| 22 | 0.1499 | 53.53 | 0.52 | 213.2 | 3.6 | -0.5 | -0.1 | 0.0003 | 212.9 |
| 23 | 0.1499 | 53.56 | 0.52 | 213.0 | 3.6 | -0.6 | -0.2 | 0.0003 | 212.7 |
| 24 | 0.1499 | 53.51 | 0.52 | 213.3 | 3.6 | -0.3 | -0.1 | 0.0003 | 213.0 |
| -7 | 0.1500 | 53.97 | 0.52 | 210.4 | 3.6 | -3.2 | -0.9 | 0.0003 | 210.1 |
| -8 | 0.1500 | 54.08 | 0.52 | 209.7 | 3.6 | -4.0 | -1.1 | 0.0003 | 209.4 |
| -9 | 0.1500 | 53.88 | 0.52 | 211.0 | 3.6 | -2.6 | -0.7 | 0.0003 | 210.7 |
| 25 | 0.2999 | 103.49 | 0.96 | 214.8 | 3.3 | 0.8 | 0.3 | 0.0005 | 214.6 |
| 26 | 0.2999 | 103.65 | 0.96 | 214.2 | 3.3 | 0.3 | 0.1 | 0.0005 | 214.0 |
| 27 | 0.2999 | 103.75 | 0.96 | 213.9 | 3.3 | -0.1 | 0.0 | 0.0005 | 213.7 |
| 28 | 0.2999 | 103.72 | 0.96 | 214.0 | 3.3 | 0.1 | 0.0 | 0.0005 | 213.8 |
| -10 | 0.3000 | 103.07 | 0.96 | 216.3 | 3.3 | 2.4 | 0.7 | 0.0005 | 216.1 |
| 11 | 0.3000 | 103.87 | 0.96 | 213.6 | 3.3 | -0.3 | -0.1 | 0.0005 | 213.4 |
| 12 | 0.3000 | 103.83 | 0.96 | 213.7 | 3.3 | -0.2 | -0.1 | 0.0005 | 213.5 |

0.6 0.1

Ia200a

T(K)= 473.48 p(MPa)= 2.73 AV(cm3/molal**0.5)= 14.971

Ms(g/mol)= 586.12 dw(kg/m3)= 865.26

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.154550E+03 0.117643E+02 7.6

-.316917E-02 0.186252E-02 58.8

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 7.50 st.w.dev.= 0.41

param. V0,B1,B0,C acid

0.778000E+02 -.560410E-03 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.150664E+03 -.250675E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 6.89

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|-------|-------|--------|-------|
| -1 | 0.0250 | 9.95 | 0.65 | 145.2 | 34.1 | -36.1 | -1.1 | 0.0003 | 144.4 |
| 2 | 0.0250 | 9.53 | 0.65 | 167.3 | 34.2 | -14.0 | -0.4 | 0.0003 | 166.2 |
| 3 | 0.0500 | 18.03 | 0.68 | 192.9 | 17.7 | 4.3 | 0.2 | 0.0006 | 191.6 |
| 4 | 0.0500 | 18.18 | 0.68 | 188.8 | 17.6 | 0.1 | 0.0 | 0.0006 | 187.4 |
| -5 | 0.1500 | 51.26 | 0.88 | 209.5 | 7.5 | 9.3 | 1.2 | 0.0016 | 208.1 |
| 6 | 0.1500 | 52.35 | 0.88 | 200.1 | 7.5 | -0.1 | 0.0 | 0.0016 | 198.8 |
| 7 | 0.3000 | 100.61 | 1.24 | 206.3 | 5.2 | 2.4 | 0.5 | 0.0030 | 205.0 |
| 8 | 0.3000 | 101.75 | 1.25 | 201.5 | 5.2 | -2.4 | -0.5 | 0.0030 | 200.3 |

7.5 0.4

Ia200b

T(K)= 473.48 p(MPa)= 28.64 AV(cm3/molal**0.5)= 11.965

Ms(g/mol)= 586.12 dw(kg/m3)= 883.43

correlation equation Pitzer

```

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
0.156750E+03      0.597823E+01      3.8
-.211039E-02      0.940850E-03      44.6
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(cm3/mol)= 2.38      st.w.dev.= 0.23
param. V0,B1,B0,C acid
0.804000E+02      -.981960E-03      0.000000E+00      0.000000E+00
param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.154551E+03      -.174474E-02      0.000000E+00      0.000000E+00      1.90

```

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|-------|-------|--------|-------|
| -7 | 0.0250 | 10.17 | 0.90 | 141.5 | 45.1 | -36.8 | -0.8 | 0.0003 | 140.8 |
| 8 | 0.0250 | 9.53 | 0.90 | 174.1 | 45.2 | -4.2 | -0.1 | 0.0003 | 173.0 |
| -9 | 0.0250 | 10.22 | 0.90 | 139.1 | 45.1 | -39.2 | -0.9 | 0.0003 | 138.4 |
| 1 | 0.0500 | 18.60 | 0.92 | 184.0 | 23.0 | -0.5 | 0.0 | 0.0006 | 182.8 |
| 2 | 0.0500 | 18.67 | 0.92 | 182.2 | 23.0 | -2.3 | -0.1 | 0.0006 | 181.0 |
| 3 | 0.1500 | 53.55 | 1.10 | 195.1 | 9.0 | 0.3 | 0.0 | 0.0016 | 193.9 |
| 4 | 0.1500 | 53.51 | 1.10 | 195.4 | 9.0 | 0.7 | 0.1 | 0.0016 | 194.2 |
| 5 | 0.3000 | 103.27 | 1.47 | 199.8 | 5.9 | 0.6 | 0.1 | 0.0030 | 198.7 |
| 6 | 0.3000 | 104.07 | 1.48 | 196.6 | 5.9 | -2.6 | -0.4 | 0.0030 | 195.4 |
| 10 | 0.3000 | 102.99 | 1.47 | 201.0 | 5.9 | 1.8 | 0.3 | 0.0030 | 199.8 |
| | | | | | | 2.4 | 0.2 | | |

La250a

```

T(K)= 523.02 p(MPa)= 5.33 AV(cm3/molal**0.5)= 33.833
Ms(g/mol)= 586.12 dw(kg/m3)= 800.82
correlation equation Pitzer
param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
0.736654E+02      0.732741E+01      9.9
-.752044E-02      0.105626E-02      14.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(cm3/mol)= 4.03      st.w.dev.= 0.17
param. V0,B1,B0,C acid
0.620000E+02      -.111810E-02      0.000000E+00      0.000000E+00
param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.770573E+02      -.805100E-02      0.000000E+00      0.000000E+00      3.36

```

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|-------|-------|--------|-------|
| -1 | 0.0250 | 10.25 | 1.14 | 93.1 | 69.2 | -40.2 | -0.6 | 0.0003 | 92.8 |
| -2 | 0.0250 | 9.85 | 1.14 | 117.3 | 69.3 | -16.0 | -0.2 | 0.0003 | 116.7 |
| 3 | 0.0500 | 18.37 | 1.15 | 157.0 | 34.8 | 7.7 | 0.2 | 0.0006 | 155.9 |
| 4 | 0.0500 | 18.60 | 1.15 | 149.9 | 34.8 | 0.6 | 0.0 | 0.0006 | 148.9 |
| 5 | 0.1437 | 50.74 | 1.26 | 171.8 | 13.0 | -0.4 | 0.0 | 0.0016 | 170.6 |
| 6 | 0.1437 | 50.85 | 1.26 | 170.6 | 13.0 | -1.5 | -0.1 | 0.0016 | 169.5 |
| 7 | 0.2999 | 102.78 | 1.56 | 176.1 | 7.4 | -1.0 | -0.1 | 0.0030 | 174.9 |
| 8 | 0.2999 | 102.30 | 1.56 | 178.4 | 7.4 | 1.3 | 0.2 | 0.0030 | 177.2 |
| | | | | | | 4.0 | 0.2 | | |

La250b

```

T(K)= 523.14 p(MPa)= 10.42 AV(cm3/molal**0.5)= 31.285
Ms(g/mol)= 586.12 dw(kg/m3)= 806.31

```

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.949349E+02 0.742534E+01 7.8
 -.793927E-02 0.122026E-02 15.4
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 st.dev.(cm3/mol)= 8.67 st.w.dev.= 0.53

param. V0,B1,B0,C acid

0.620000E+02 -.111810E-02 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.103782E+03 -.950146E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 6.41

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|--------|------------------|--------|-------|--------|-------|
| 1 | 0.0239 | 12.35 | 1.15 | 162.6 | 24.4 | 14.0 | 0.6 | 0.0474 | 99.4 |
| 2 | 0.0239 | 12.32 | 1.15 | 164.5 | 24.4 | 16.0 | 0.7 | 0.0474 | 100.1 |
| -3 | 0.0239 | 18.32 | 1.15 | -215.0 | 24.1 | -363.5 | -15.1 | 0.0474 | -27.1 |
| 4 | 0.0239 | 12.37 | 1.15 | 161.6 | 24.4 | 13.1 | 0.5 | 0.0474 | 99.1 |
| 5 | 0.0477 | 20.70 | 1.15 | 170.8 | 18.3 | 8.2 | 0.4 | 0.0473 | 119.4 |
| 6 | 0.0477 | 20.73 | 1.15 | 169.8 | 18.3 | 7.2 | 0.4 | 0.0473 | 118.9 |
| 7 | 0.0477 | 20.74 | 1.15 | 169.6 | 18.3 | 7.0 | 0.4 | 0.0473 | 118.8 |
| 8 | 0.0477 | 20.79 | 1.15 | 168.0 | 18.3 | 5.4 | 0.3 | 0.0473 | 118.0 |
| 9 | 0.1430 | 53.48 | 1.21 | 177.6 | 9.4 | -4.6 | -0.5 | 0.0473 | 150.3 |
| 10 | 0.1430 | 53.70 | 1.21 | 175.3 | 9.4 | -6.9 | -0.7 | 0.0473 | 148.6 |
| 11 | 0.1430 | 53.62 | 1.21 | 176.2 | 9.4 | -6.1 | -0.6 | 0.0473 | 149.2 |
| 12 | 0.1430 | 53.65 | 1.21 | 175.9 | 9.4 | -6.3 | -0.7 | 0.0473 | 149.0 |
| 13 | 0.2855 | 99.36 | 1.56 | 187.1 | 6.7 | 3.6 | 0.5 | 0.0480 | 169.9 |
| 14 | 0.2855 | 99.95 | 1.56 | 184.1 | 6.7 | 0.6 | 0.1 | 0.0480 | 167.3 |
| 15 | 0.2855 | 99.97 | 1.56 | 184.0 | 6.7 | 0.6 | 0.1 | 0.0480 | 167.3 |
| 16 | 0.2855 | 100.01 | 1.56 | 183.8 | 6.7 | 0.3 | 0.1 | 0.0480 | 167.1 |
| | | | | | | | 8.7 | 0.5 | |

Ia250_remi

T(K)= 523.11 p(MPa)= 27.57 AV(cm3/molal**0.5)= 24.792

Ms(g/mol)= 586.12 dw(kg/m3)= 823.49

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.102028E+03 0.502465E+01 4.9
 -.532915E-02 0.847147E-03 15.9
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 st.dev.(cm3/mol)= 5.26 st.w.dev.= 0.78

param. V0,B1,B0,C acid

0.684000E+02 -.617070E-03 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.106124E+03 -.603630E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 4.52

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|-------|-------|--------|-------|
| 10 | 0.0237 | 12.35 | 0.38 | 155.8 | 7.9 | 10.8 | 1.4 | 0.0471 | 100.7 |
| 11 | 0.0237 | 12.40 | 0.38 | 153.3 | 7.9 | 8.2 | 1.0 | 0.0471 | 99.8 |
| -12 | 0.0237 | 12.81 | 0.38 | 128.0 | 7.9 | -17.0 | -2.2 | 0.0471 | 91.4 |
| -7 | 0.0475 | 21.56 | 0.39 | 145.7 | 5.9 | -11.1 | -1.9 | 0.0473 | 109.4 |
| 8 | 0.0475 | 21.09 | 0.39 | 160.0 | 5.9 | 3.2 | 0.5 | 0.0473 | 116.6 |
| 9 | 0.0475 | 21.32 | 0.39 | 152.9 | 5.9 | -3.9 | -0.7 | 0.0473 | 113.0 |
| 4 | 0.1424 | 54.22 | 0.42 | 173.9 | 3.2 | -0.9 | -0.3 | 0.0478 | 148.5 |
| 5 | 0.1424 | 54.38 | 0.42 | 172.3 | 3.2 | -2.4 | -0.8 | 0.0478 | 147.4 |

| | | | | | | | | | |
|---|--------|--------|------|-------|-----|------|------|--------|-------|
| 6 | 0.1424 | 54.33 | 0.42 | 172.8 | 3.2 | -2.0 | -0.6 | 0.0478 | 147.7 |
| 1 | 0.2850 | 101.87 | 0.61 | 179.3 | 2.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0479 | 164.0 |
| 2 | 0.2850 | 101.68 | 0.61 | 180.2 | 2.5 | 0.9 | 0.4 | 0.0479 | 164.8 |
| 3 | 0.2850 | 101.72 | 0.61 | 180.0 | 2.5 | 0.7 | 0.3 | 0.0479 | 164.6 |
| | | | | | | | 5.3 | 0.8 | |

La300a

T(K)= 573.16 p(MPa)= 10.58 AV(cm3/molal**0.5)= 99.566

Ms(g/mol)= 586.12 dw(kg/m3)= 716.63

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.117135E+03 0.374660E+01 3.2

-.307824E-01 0.634141E-03 2.1

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 3.05 st.w.dev.= 0.88

param. V0,B1,B0,C acid

0.740000E+01 -.240160E-02 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.117134E+03 -.307823E-01 0.000000E+00 0.000000E+00 3.05

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|-------|-------|--------|-------|
| 1 | 0.0239 | 13.99 | 0.14 | 43.5 | 3.6 | -4.8 | -1.3 | 0.0478 | 31.6 |
| 2 | 0.0239 | 13.88 | 0.14 | 52.7 | 3.6 | 4.4 | 1.2 | 0.0478 | 34.7 |
| 3 | 0.0239 | 13.96 | 0.14 | 46.5 | 3.6 | -1.9 | -0.5 | 0.0478 | 32.6 |
| 4 | 0.0239 | 13.92 | 0.14 | 49.1 | 3.6 | 0.8 | 0.2 | 0.0478 | 33.5 |
| 5 | 0.0239 | 13.91 | 0.14 | 49.8 | 3.6 | 1.5 | 0.4 | 0.0478 | 33.7 |
| -6 | 0.0483 | 23.23 | 0.14 | 36.1 | 3.0 | -52.3 | -17.6 | 0.0409 | 30.8 |
| -7 | 0.0483 | 23.31 | 0.14 | 33.0 | 3.0 | -55.4 | -18.6 | 0.0409 | 29.1 |
| -8 | 0.0483 | 23.39 | 0.14 | 29.9 | 3.0 | -58.5 | -19.6 | 0.0409 | 27.4 |
| -9 | 0.0483 | 23.63 | 0.14 | 20.4 | 3.0 | -68.1 | -22.8 | 0.0409 | 22.3 |
| -10 | 0.1466 | 9.61 | 0.23 | 741.0 | 2.4 | 611.8 | 252.4 | 0.0486 | 563.0 |
| -11 | 0.1466 | 9.62 | 0.23 | 740.9 | 2.4 | 611.7 | 252.3 | 0.0486 | 562.9 |
| -12 | 0.1466 | 9.71 | 0.23 | 739.7 | 2.4 | 610.5 | 251.8 | 0.0486 | 561.9 |
| -13 | 0.1466 | 9.71 | 0.23 | 739.7 | 2.4 | 610.5 | 251.9 | 0.0486 | 561.9 |
| 14 | 0.2859 | 107.02 | 0.52 | 103.4 | 2.7 | 2.0 | 0.7 | 0.0474 | 92.4 |
| 15 | 0.2859 | 107.39 | 0.52 | 101.1 | 2.7 | -0.3 | -0.1 | 0.0474 | 90.4 |
| 16 | 0.2859 | 107.61 | 0.52 | 99.8 | 2.7 | -1.6 | -0.6 | 0.0474 | 89.3 |
| | | | | | | | 3.0 | 0.9 | |

La300_remi

T(K)= 573.87 p(MPa)= 27.73 AV(cm3/molal**0.5)= 62.967

Ms(g/mol)= 586.12 dw(kg/m3)= 746.09

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.438400E+02 0.160178E+02 36.5

-.151716E-01 0.251814E-02 16.6

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 13.61 st.w.dev.= 2.75

param. V0,B1,B0,C acid

0.342000E+02 -.104400E-02 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.335334E+02 -.167204E-01 0.000000E+00 0.000000E+00 11.36

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|-------|-------|--------|-------|
| 9 | 0.0238 | 13.55 | 0.31 | 68.9 | 7.7 | 5.3 | 0.7 | 0.0474 | 53.6 |
| 10 | 0.0238 | 13.24 | 0.31 | 92.3 | 7.8 | 28.7 | 3.7 | 0.0474 | 61.4 |
| 11 | 0.0238 | 13.48 | 0.31 | 74.0 | 7.7 | 10.5 | 1.4 | 0.0474 | 55.3 |
| 6 | 0.0476 | 22.12 | 0.32 | 101.0 | 5.8 | 9.5 | 1.6 | 0.0474 | 73.5 |
| 7 | 0.0476 | 22.12 | 0.32 | 100.9 | 5.8 | 9.4 | 1.6 | 0.0474 | 73.5 |
| 8 | 0.0476 | 22.13 | 0.32 | 100.5 | 5.8 | 9.0 | 1.6 | 0.0474 | 73.3 |
| 4 | 0.1426 | 56.70 | 0.36 | 113.8 | 3.2 | -15.6 | -4.8 | 0.0480 | 96.7 |
| 5 | 0.1426 | 56.46 | 0.36 | 116.5 | 3.2 | -12.8 | -4.0 | 0.0480 | 98.8 |
| 1 | 0.2852 | 104.72 | 0.58 | 132.6 | 2.8 | 3.2 | 1.1 | 0.0485 | 120.1 |
| 2 | 0.2852 | 105.18 | 0.58 | 130.0 | 2.8 | 0.6 | 0.2 | 0.0485 | 117.8 |
| 3 | 0.2852 | 104.33 | 0.58 | 134.8 | 2.8 | 5.4 | 1.9 | 0.0485 | 121.9 |
| | | | | | | | 13.6 | 2.7 | |

I.1.3.2. Triflate de néodyme

Nd25a

T(K)= 298.13 p(MPa)= 0.14 AV(cm3/molal**0.5)= 1.830

Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 997.06

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.179854E+03 0.165861E+01 0.9

-.223462E-02 0.539452E-03 24.1

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 0.79 st.w.dev.= 0.19

param. V0,B1,B0,C acid

0.754000E+02 0.802920E-05 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.179712E+03 -.218996E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 0.78

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|-----|-----|------------------|------|-------|-------|------|
|------|-------------|--------------|-----|-----|------------------|------|-------|-------|------|

| | | | | | | | | | |
|---|--------|-------|------|-------|-----|------|------|--------|-------|
| 5 | 0.0252 | 10.51 | 0.13 | 181.5 | 4.6 | -1.1 | -0.2 | 0.0033 | 169.2 |
|---|--------|-------|------|-------|-----|------|------|--------|-------|

| | | | | | | | | | |
|---|--------|-------|------|-------|-----|-----|-----|--------|-------|
| 4 | 0.0502 | 20.76 | 0.24 | 182.9 | 4.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0065 | 170.6 |
|---|--------|-------|------|-------|-----|-----|-----|--------|-------|

| | | | | | | | | | |
|---|--------|-------|------|-------|-----|-----|-----|--------|-------|
| 2 | 0.1507 | 61.10 | 0.69 | 182.8 | 4.0 | 1.0 | 0.3 | 0.0185 | 171.1 |
|---|--------|-------|------|-------|-----|-----|-----|--------|-------|

| | | | | | | | | | |
|---|--------|-------|------|-------|-----|-----|-----|--------|-------|
| 3 | 0.1507 | 61.19 | 0.69 | 182.2 | 4.0 | 0.4 | 0.1 | 0.0185 | 170.6 |
|---|--------|-------|------|-------|-----|-----|-----|--------|-------|

| | | | | | | | | | |
|---|--------|--------|------|-------|-----|------|------|--------|-------|
| 1 | 0.3010 | 119.95 | 1.32 | 178.4 | 3.7 | -0.3 | -0.1 | 0.0343 | 167.9 |
|---|--------|--------|------|-------|-----|------|------|--------|-------|

| | | | | | | | | | |
|---|--------|--------|------|-------|-----|------|------|--------|-------|
| 6 | 0.3010 | 119.96 | 1.32 | 178.3 | 3.7 | -0.3 | -0.1 | 0.0343 | 167.8 |
|---|--------|--------|------|-------|-----|------|------|--------|-------|

0.8 0.2

Nd25b

T(K)= 298.13 p(MPa)= 30.28 AV(cm3/molal**0.5)= 1.739

Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 1010.24

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.181026E+03 0.133872E+01 0.7

-.173775E-02 0.528006E-03 30.4

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 1.20 st.w.dev.= 0.29

param. V0,B1,B0,C acid

0.746000E+02 -.380500E-04 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.180891E+03 -.168535E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 1.19

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| 9 | 0.0252 | 10.54 | 0.15 | 183.2 | 5.0 | -0.5 | -0.1 | 0.0033 | 170.6 |
| 10 | 0.0252 | 10.53 | 0.15 | 183.5 | 5.0 | -0.2 | 0.0 | 0.0033 | 170.9 |
| -13 | 0.0252 | 10.67 | 0.15 | 178.2 | 5.0 | -5.5 | -1.1 | 0.0033 | 166.2 |
| 5 | 0.0502 | 20.78 | 0.25 | 185.3 | 4.2 | 1.2 | 0.3 | 0.0065 | 172.6 |
| 8 | 0.0502 | 20.85 | 0.25 | 184.0 | 4.2 | -0.1 | 0.0 | 0.0065 | 171.5 |
| 11 | 0.0502 | 20.88 | 0.25 | 183.4 | 4.2 | -0.7 | -0.2 | 0.0065 | 170.9 |
| 12 | 0.0502 | 20.97 | 0.25 | 181.8 | 4.2 | -2.3 | -0.5 | 0.0065 | 169.5 |
| 3 | 0.1507 | 61.20 | 0.69 | 184.8 | 3.9 | 1.1 | 0.3 | 0.0185 | 172.8 |
| 4 | 0.1507 | 61.26 | 0.69 | 184.5 | 3.9 | 0.7 | 0.2 | 0.0185 | 172.5 |
| 7 | 0.1507 | 61.11 | 0.69 | 185.4 | 3.9 | 1.7 | 0.4 | 0.0185 | 173.3 |
| 1 | 0.3010 | 119.86 | 1.31 | 181.2 | 3.6 | -0.4 | -0.1 | 0.0343 | 170.3 |
| -2 | 0.3010 | 120.35 | 1.31 | 179.7 | 3.6 | -1.9 | -0.5 | 0.0343 | 168.9 |
| 6 | 0.3010 | 119.99 | 1.31 | 180.8 | 3.6 | -0.8 | -0.2 | 0.0343 | 169.9 |
| | | | | | | | 1.2 | 0.3 | |

Nd50a

T(K)= 323.13 p(MPa)= 0.14 AV(cm3/molal**0.5)= 2.359

Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 988.05

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.189722E+03 0.419931E+01 2.2

-.626554E-03 0.134290E-02 214.3

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 3.56 st.w.dev.= 0.50

param. V0,B1,B0,C acid

0.778000E+02 -.139650E-03 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.188226E+03 -.176239E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 3.41

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| 1 | 0.0250 | 10.03 | 0.20 | 186.9 | 8.1 | -7.1 | -0.9 | 0.0004 | 185.2 |
| 2 | 0.0250 | 9.96 | 0.20 | 189.9 | 8.1 | -4.0 | -0.5 | 0.0004 | 188.2 |
| 3 | 0.0500 | 19.47 | 0.32 | 197.1 | 6.4 | 1.9 | 0.3 | 0.0009 | 195.0 |
| 4 | 0.0500 | 19.51 | 0.32 | 196.3 | 6.4 | 1.1 | 0.2 | 0.0009 | 194.2 |
| 5 | 0.1500 | 56.90 | 0.83 | 199.7 | 5.5 | 2.5 | 0.5 | 0.0025 | 197.7 |
| 6 | 0.1500 | 57.26 | 0.83 | 197.3 | 5.4 | 0.1 | 0.0 | 0.0025 | 195.3 |
| 9 | 0.1500 | 56.85 | 0.83 | 200.0 | 5.5 | 2.9 | 0.5 | 0.0025 | 198.0 |
| 7 | 0.3000 | 111.30 | 1.53 | 197.3 | 4.9 | -0.7 | -0.1 | 0.0045 | 195.6 |
| 8 | 0.3000 | 111.55 | 1.53 | 196.5 | 4.9 | -1.5 | -0.3 | 0.0045 | 194.8 |
| | | | | | | | 3.6 | 0.5 | |

Nd50b

T(K)= 323.14 p(MPa)= 27.56 AV(cm3/molal**0.5)= 2.198

Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 999.66

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.193012E+03 0.257392E+01 1.3

-.971789E-03 0.785613E-03 80.8

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 2.01 st.w.dev.= 0.27

param. V0,B1,B0,C acid

0.768000E+02 0.437090E-03 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.192139E+03 -.728316E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 1.90

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| 1 | 0.0250 | 9.90 | 0.23 | 194.5 | 8.9 | -2.3 | -0.3 | 0.0004 | 192.7 |
| 2 | 0.0250 | 9.93 | 0.23 | 193.4 | 8.9 | -3.4 | -0.4 | 0.0004 | 191.5 |
| 3 | 0.0500 | 19.50 | 0.34 | 198.8 | 6.6 | 1.1 | 0.2 | 0.0009 | 196.7 |
| 4 | 0.0500 | 19.51 | 0.34 | 198.6 | 6.6 | 0.8 | 0.1 | 0.0009 | 196.4 |
| 5 | 0.1500 | 56.99 | 0.84 | 201.1 | 5.4 | 2.1 | 0.4 | 0.0025 | 199.1 |
| 6 | 0.1500 | 57.37 | 0.84 | 198.6 | 5.4 | -0.4 | -0.1 | 0.0025 | 196.6 |
| 7 | 0.3000 | 111.66 | 1.55 | 198.1 | 4.9 | -0.8 | -0.2 | 0.0045 | 196.3 |
| 8 | 0.3000 | 111.39 | 1.55 | 198.9 | 4.9 | 0.1 | 0.0 | 0.0045 | 197.1 |
| | | | | | | | 2.0 | 0.3 | |

Nd100a

T(K)= 373.16 p(MPa)= 1.12 AV(cm3/molal**0.5)= 4.098

Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 958.83

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.198147E+03 0.186351E+01 0.9

-.203165E-02 0.954985E-03 47.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 1.08 st.w.dev.= 0.40

param. V0,B1,B0,C acid

0.795000E+02 0.214660E-04 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.198225E+03 -.207100E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 1.08

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|-------|-------|--------|-------|
| 3 | 0.0252 | 9.53 | 0.10 | 204.0 | 4.2 | -1.0 | -0.2 | 0.0002 | 203.0 |
| 4 | 0.0252 | 9.50 | 0.10 | 205.3 | 4.2 | 0.3 | 0.1 | 0.0002 | 204.4 |
| 5 | 0.0252 | 9.51 | 0.10 | 205.1 | 4.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0002 | 204.1 |
| 6 | 0.0500 | 18.65 | 0.14 | 207.9 | 2.9 | 1.3 | 0.4 | 0.0005 | 206.6 |
| 7 | 0.0500 | 18.63 | 0.14 | 208.2 | 2.9 | 1.6 | 0.6 | 0.0005 | 207.0 |
| 11 | 0.0998 | 36.96 | 0.23 | 206.7 | 2.4 | -1.1 | -0.5 | 0.0009 | 205.6 |
| 12 | 0.0998 | 36.87 | 0.23 | 207.7 | 2.4 | -0.1 | -0.1 | 0.0009 | 206.6 |
| 13 | 0.0998 | 36.99 | 0.23 | 206.4 | 2.4 | -1.4 | -0.6 | 0.0009 | 205.3 |
| 14 | 0.0998 | 36.93 | 0.23 | 207.0 | 2.4 | -0.8 | -0.3 | 0.0009 | 205.9 |
| 1 | 0.1499 | 54.70 | 0.32 | 208.6 | 2.3 | 0.6 | 0.3 | 0.0013 | 207.5 |
| 2 | 0.1499 | 54.66 | 0.32 | 208.9 | 2.3 | 0.9 | 0.4 | 0.0013 | 207.8 |
| -8 | 0.1499 | 55.06 | 0.32 | 206.1 | 2.3 | -2.0 | -0.9 | 0.0013 | 205.0 |
| -9 | 0.3000 | 72.90 | 0.58 | 328.1 | 2.1 | 121.7 | 57.3 | 0.0024 | 326.2 |
| -10 | 0.3000 | 72.89 | 0.58 | 328.2 | 2.1 | 121.7 | 57.4 | 0.0024 | 326.2 |
| | | | | | | | 1.1 | 0.4 | |

Nd100b

T(K)= 373.18 p(MPa)= 27.30 AV(cm3/molal**0.5)= 3.677

Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 970.65

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.196432E+03 0.518077E+00 0.3

| | | | | | | | | | |
|---|---------------|-------------------|--------------|-------|----------------------|------|-------|--------|-------|
| -0.947680E-03 | 0.137089E-03 | 14.5 | | | | | | | |
| 0.000000E+00 | 0.000000E+00 | 0.0 | | | | | | | |
| 0.000000E+00 | 0.000000E+00 | 0.0 | | | | | | | |
| st.dev. (cm ³ /mol)= | 0.77 | st.w.dev.= | 0.20 | | | | | | |
| <u>param. V0,B1,B0,C acid</u> | | | | | | | | | |
| 0.792000E+02 | -0.230580E-03 | 0.000000E+00 | 0.000000E+00 | | | | | | |
| <u>param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit</u> | | | | | | | | | |
| 0.196444E+03 | -0.952108E-03 | 0.000000E+00 | 0.000000E+00 | | | | 0.77 | | |
| N.e. | m | dro | erd | Vap | erVap | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
| | mol/kg | kg/m ³ | | | cm ³ /mol | | | | |
| ----- | | | | | | | | | |
| -17 | 0.0249 | 9.60 | 0.12 | 198.6 | 5.0 | -4.4 | -0.9 | 0.0002 | 197.6 |
| 18 | 0.0249 | 9.53 | 0.12 | 201.7 | 5.0 | -1.3 | -0.3 | 0.0002 | 200.7 |
| 19 | 0.0249 | 9.47 | 0.12 | 204.2 | 5.0 | 1.2 | 0.2 | 0.0002 | 203.2 |
| 20 | 0.0249 | 9.51 | 0.12 | 202.7 | 5.0 | -0.3 | -0.1 | 0.0002 | 201.8 |
| 1 | 0.0251 | 9.60 | 0.12 | 201.8 | 5.0 | -1.2 | -0.2 | 0.0002 | 200.9 |
| 2 | 0.0251 | 9.55 | 0.12 | 204.2 | 5.0 | 1.1 | 0.2 | 0.0002 | 203.2 |
| -9 | 0.0251 | 9.78 | 0.12 | 194.5 | 5.0 | -8.5 | -1.7 | 0.0002 | 193.6 |
| 10 | 0.0251 | 9.59 | 0.12 | 202.3 | 5.0 | -0.7 | -0.1 | 0.0002 | 201.3 |
| -3 | 0.0501 | 18.82 | 0.18 | 207.4 | 3.8 | 2.6 | 0.7 | 0.0005 | 206.2 |
| 4 | 0.0501 | 18.94 | 0.18 | 204.8 | 3.8 | 0.0 | 0.0 | 0.0005 | 203.6 |
| 11 | 0.0501 | 18.89 | 0.18 | 205.9 | 3.8 | 1.1 | 0.3 | 0.0005 | 204.7 |
| 12 | 0.0501 | 18.95 | 0.18 | 204.5 | 3.8 | -0.3 | -0.1 | 0.0005 | 203.3 |
| 21 | 0.0502 | 18.92 | 0.18 | 206.1 | 3.8 | 1.2 | 0.3 | 0.0005 | 204.8 |
| 22 | 0.0502 | 18.97 | 0.18 | 205.0 | 3.8 | 0.2 | 0.0 | 0.0005 | 203.8 |
| 23 | 0.0502 | 18.93 | 0.18 | 205.8 | 3.8 | 0.9 | 0.2 | 0.0005 | 204.5 |
| 24 | 0.0502 | 18.98 | 0.18 | 204.8 | 3.8 | 0.0 | 0.0 | 0.0005 | 203.6 |
| 25 | 0.1501 | 55.14 | 0.47 | 208.2 | 3.2 | 0.5 | 0.1 | 0.0013 | 207.1 |
| 26 | 0.1501 | 55.24 | 0.47 | 207.5 | 3.2 | -0.3 | -0.1 | 0.0013 | 206.4 |
| 27 | 0.1501 | 55.23 | 0.47 | 207.6 | 3.2 | -0.2 | -0.1 | 0.0013 | 206.5 |
| 28 | 0.1501 | 55.30 | 0.47 | 207.1 | 3.2 | -0.7 | -0.2 | 0.0013 | 206.0 |
| -5 | 0.1514 | 55.23 | 0.47 | 210.8 | 3.2 | 3.0 | 0.9 | 0.0013 | 209.7 |
| 6 | 0.1514 | 55.86 | 0.48 | 206.5 | 3.2 | -1.3 | -0.4 | 0.0013 | 205.4 |
| -13 | 0.1514 | 55.40 | 0.47 | 209.6 | 3.2 | 1.8 | 0.6 | 0.0013 | 208.5 |
| 14 | 0.1514 | 55.78 | 0.48 | 207.0 | 3.2 | -0.8 | -0.2 | 0.0013 | 205.9 |
| 16 | 0.2999 | 107.00 | 0.88 | 208.2 | 3.0 | -0.6 | -0.2 | 0.0024 | 207.2 |
| -29 | 0.2999 | 106.32 | 0.88 | 210.5 | 3.0 | 1.8 | 0.6 | 0.0024 | 209.5 |
| 30 | 0.2999 | 106.75 | 0.88 | 209.1 | 3.0 | 0.3 | 0.1 | 0.0024 | 208.0 |
| 31 | 0.2999 | 106.83 | 0.88 | 208.8 | 3.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0024 | 207.8 |
| 32 | 0.2999 | 106.79 | 0.88 | 208.9 | 3.0 | 0.2 | 0.1 | 0.0024 | 207.9 |
| 7 | 0.3004 | 106.86 | 0.88 | 209.3 | 3.0 | 0.5 | 0.2 | 0.0024 | 208.2 |
| 8 | 0.3004 | 107.00 | 0.88 | 208.8 | 3.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0024 | 207.8 |
| 15 | 0.3004 | 106.87 | 0.88 | 209.2 | 3.0 | 0.5 | 0.2 | 0.0024 | 208.2 |
| ----- | | | | | | | | | |
| | | | | | | 0.8 | 0.2 | | |

Nd100c

T(K)= 373.14 p(MPa)= 30.59 AV(cm³/molal**0.5)= 3.629

Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m³)= 972.10

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.184732E+03 0.208379E+01 1.1

-.192057E-02 0.591407E-03 30.8

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev. (cm³/mol)= 2.01 st.w.dev.= 0.36

param. V0,B1,B0,C acid

0.792000E+02 -0.230580E-03 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.184676E+03 -0.190810E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 2.01

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| 5 | 0.0252 | 10.05 | 0.16 | 194.2 | 5.7 | 3.5 | 0.6 | 0.0033 | 180.9 |
| 6 | 0.0252 | 10.20 | 0.16 | 188.0 | 5.7 | -2.8 | -0.5 | 0.0033 | 175.4 |
| 7 | 0.0252 | 10.16 | 0.16 | 189.4 | 5.7 | -1.4 | -0.2 | 0.0033 | 176.6 |
| 3 | 0.0502 | 20.04 | 0.25 | 191.6 | 4.6 | -0.6 | -0.1 | 0.0065 | 178.7 |
| 4 | 0.0502 | 19.94 | 0.25 | 193.5 | 4.6 | 1.4 | 0.3 | 0.0065 | 180.4 |
| 8 | 0.0502 | 20.03 | 0.25 | 191.8 | 4.6 | -0.3 | -0.1 | 0.0065 | 178.9 |
| 1 | 0.3010 | 114.38 | 1.24 | 191.2 | 3.7 | -0.1 | 0.0 | 0.0343 | 179.8 |
| 2 | 0.3010 | 114.30 | 1.24 | 191.5 | 3.7 | 0.1 | 0.0 | 0.0343 | 180.1 |
| | | | | | | | 2.0 | 0.4 | |

Nd200a

T(K)= 473.46 p(MPa)= 2.72 AV(cm3/molal**0.5)= 14.970

Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 865.27

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.149865E+03 0.604082E+01 4.0

-.355697E-02 0.102343E-02 28.8

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 5.11 st.w.dev.= 0.34

param. V0,B1,B0,C acid

0.778000E+02 -.560410E-03 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.146387E+03 -.297278E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 4.55

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|-------|-------|--------|-------|
| -1 | 0.0250 | 10.90 | 0.37 | 101.2 | 19.2 | -75.2 | -3.9 | 0.0004 | 100.8 |
| 2 | 0.0250 | 9.71 | 0.37 | 164.3 | 19.2 | -12.0 | -0.6 | 0.0004 | 162.9 |
| 3 | 0.0250 | 9.49 | 0.37 | 176.2 | 19.2 | -0.1 | 0.0 | 0.0004 | 174.7 |
| 6 | 0.0500 | 18.63 | 0.44 | 183.7 | 11.4 | 0.2 | 0.0 | 0.0009 | 181.8 |
| -7 | 0.0500 | 18.34 | 0.44 | 191.3 | 11.4 | 7.8 | 0.7 | 0.0009 | 189.3 |
| -4 | 0.1500 | 52.96 | 0.85 | 201.2 | 7.2 | 7.0 | 1.0 | 0.0025 | 199.2 |
| -5 | 0.1500 | 53.33 | 0.85 | 198.0 | 7.2 | 3.8 | 0.5 | 0.0025 | 196.0 |
| 11 | 0.1500 | 53.60 | 0.85 | 195.6 | 7.2 | 1.5 | 0.2 | 0.0025 | 193.7 |
| 12 | 0.1500 | 53.60 | 0.85 | 195.7 | 7.2 | 1.5 | 0.2 | 0.0025 | 193.8 |
| 8 | 0.3000 | 103.92 | 1.44 | 198.3 | 5.9 | 1.8 | 0.3 | 0.0045 | 196.5 |
| 9 | 0.3000 | 104.59 | 1.45 | 195.5 | 5.9 | -0.9 | -0.2 | 0.0045 | 193.8 |
| 10 | 0.3000 | 104.81 | 1.45 | 194.6 | 5.9 | -1.8 | -0.3 | 0.0045 | 192.9 |
| | | | | | | | 5.1 | 0.3 | |

Nd200b

T(K)= 473.47 p(MPa)= 28.61 AV(cm3/molal**0.5)= 11.966

Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 883.42

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.158456E+03 0.289474E+01 1.8

-.345324E-02 0.493692E-03 14.3

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 2.95 st.w.dev.= 0.13

param. V0,B1,B0,C acid

0.804000E+02 -.981960E-03 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.156917E+03 -.318300E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 2.70

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|-------|-------|--------|-------|
| -7 | 0.0250 | 10.13 | 0.58 | 150.1 | 29.2 | -29.2 | -1.0 | 0.0004 | 149.0 |
| 8 | 0.0250 | 9.68 | 0.58 | 172.8 | 29.3 | -6.4 | -0.2 | 0.0004 | 171.4 |
| -9 | 0.0250 | 10.20 | 0.58 | 146.7 | 29.2 | -32.6 | -1.1 | 0.0004 | 145.6 |
| 1 | 0.0500 | 18.82 | 0.63 | 184.9 | 15.8 | 0.3 | 0.0 | 0.0009 | 183.1 |
| 2 | 0.0500 | 18.80 | 0.63 | 185.5 | 15.8 | 0.9 | 0.1 | 0.0009 | 183.6 |
| 10 | 0.0500 | 18.82 | 0.63 | 184.8 | 15.8 | 0.2 | 0.0 | 0.0009 | 183.0 |
| -3 | 0.1500 | 53.70 | 0.99 | 200.0 | 8.1 | 8.3 | 1.0 | 0.0025 | 198.1 |
| 4 | 0.1500 | 54.67 | 1.00 | 192.0 | 8.1 | 0.3 | 0.0 | 0.0025 | 190.2 |
| 5 | 0.3000 | 106.99 | 1.62 | 190.6 | 6.4 | -0.8 | -0.1 | 0.0045 | 189.0 |
| 6 | 0.3000 | 106.64 | 1.62 | 192.0 | 6.4 | 0.7 | 0.1 | 0.0045 | 190.4 |
| | | | | | | | 2.9 | 0.1 | |

Nd250a

T(K)= 523.28 p(MPa)= 5.26 AV(cm3/molal**0.5)= 34.045

Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 800.34

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.825946E+02 0.174014E+02 21.1

-.104815E-01 0.335550E-02 32.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 7.25 st.w.dev.= 1.07

param. V0,B1,B0,C acid

0.620000E+02 -.111810E-02 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.832965E+02 -.105917E-01 0.000000E+00 0.000000E+00 7.22

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| 1 | 0.0258 | 9.92 | 0.17 | 148.1 | 9.5 | 6.7 | 0.7 | 0.0024 | 140.9 |
| 3 | 0.0258 | 10.02 | 0.17 | 142.1 | 9.5 | 0.7 | 0.1 | 0.0024 | 135.4 |
| 4 | 0.0513 | 19.74 | 0.25 | 146.3 | 6.7 | -9.1 | -1.4 | 0.0049 | 139.1 |
| 5 | 0.1550 | 55.82 | 0.60 | 176.2 | 5.2 | 5.1 | 1.0 | 0.0156 | 166.1 |
| 2 | 0.2983 | 108.06 | 1.08 | 162.4 | 4.7 | -1.6 | -0.3 | 0.0289 | 154.0 |
| | | | | | | | 7.2 | 1.1 | |

Nd250_remi

T(K)= 523.11 p(MPa)= 27.62 AV(cm3/molal**0.5)= 24.777

Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 823.54

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.963289E+02 0.885009E+01 9.2

-.405806E-02 0.135008E-02 33.3

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 7.47 st.w.dev.= 0.92

param. V0,B1,B0,C acid

0.684000E+02 -.617070E-03 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.986969E+02 -.446063E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 7.25

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|-----|-----|------------------|------|-------|-------|------|
|------|-------------|--------------|-----|-----|------------------|------|-------|-------|------|

| | | | | | | | | | |
|----|--------|--------|------|-------|-----|------|------|--------|---------|
| 8 | 0.0240 | 12.89 | 0.43 | 133.6 | 9.0 | -6.7 | -0.7 | 0.0465 | 93.6 |
| 9 | 0.0240 | 12.54 | 0.43 | 155.4 | 9.0 | 15.1 | 1.7 | 0.0465 | 101.0 |
| 10 | 0.0240 | 12.78 | 0.43 | 140.3 | 9.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0465 | 95.8 |
| -5 | 0.0480 | 20.26 | 0.43 | 197.3 | 6.6 | 44.4 | 6.7 | 0.0475 | 135.4 |
| -6 | 0.0480 | 20.20 | 0.43 | 199.2 | 6.6 | 46.4 | 7.0 | 0.0475 | 136.4 |
| -7 | 0.0480 | 20.70 | 0.43 | 184.0 | 6.6 | 31.2 | 4.7 | 0.0475 | 128.8 |
| 3 | 0.1442 | 55.45 | 0.44 | 173.8 | 3.3 | -0.1 | 0.0 | 0.0474 | 148.9 |
| 4 | 0.1442 | 55.63 | 0.44 | 172.0 | 3.3 | -1.9 | -0.6 | 0.0474 | 147.5 |
| 1 | 0.2894 | 103.90 | 0.50 | 182.3 | 2.0 | -0.9 | -0.4 | 0.0477 | 166.8 |
| 2 | 0.2894 | 103.47 | 0.49 | 184.4 | 2.0 | 1.2 | 0.6 | 0.0477 | 168.6 |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 7.5 0.9 |

Nd300_remi

T(K) = 573.88 p(MPa) = 27.89 AV(cm³/molal**0.5) = 62.748

Ms(g/mol) = 591.45 dw(kg/m³) = 746.33

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.523538E+02 0.129159E+02 24.7

-.133167E-01 0.186470E-02 14.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm³/mol) = 12.41 st.w.dev. = 1.35

param. V0,B1,B0,C acid

0.342000E+02 -.104400E-02 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.433786E+02 -.148889E-01 0.000000E+00 0.000000E+00 10.56

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m ³ | erd | Vap | erVap cm ³ /mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------------------|------|-------|-------------------------------|-------|-------|--------|----------|
| -12 | 0.0239 | 13.37 | 0.55 | 97.8 | 13.4 | 41.7 | 3.1 | 0.0482 | 63.1 |
| 13 | 0.0239 | 13.58 | 0.55 | 82.0 | 13.4 | 25.9 | 1.9 | 0.0482 | 57.9 |
| -14 | 0.0239 | 13.38 | 0.55 | 97.1 | 13.4 | 41.0 | 3.1 | 0.0482 | 62.9 |
| -15 | 0.0239 | 13.44 | 0.55 | 92.8 | 13.4 | 36.7 | 2.7 | 0.0482 | 61.5 |
| 5 | 0.0480 | 22.84 | 0.55 | 87.6 | 10.0 | 2.2 | 0.2 | 0.0474 | 66.8 |
| 6 | 0.0480 | 22.94 | 0.55 | 83.7 | 10.0 | -1.6 | -0.2 | 0.0474 | 64.9 |
| 7 | 0.0480 | 22.94 | 0.55 | 83.9 | 10.0 | -1.5 | -0.1 | 0.0474 | 65.0 |
| -8 | 0.0480 | 23.14 | 0.55 | 76.6 | 10.0 | -8.7 | -0.9 | 0.0474 | 61.3 |
| -9 | 0.0485 | 23.90 | 0.55 | 55.5 | 10.0 | -30.3 | -3.0 | 0.0472 | 50.7 |
| 10 | 0.0485 | 22.66 | 0.55 | 100.2 | 10.0 | 14.4 | 1.4 | 0.0472 | 73.4 |
| 11 | 0.0485 | 22.68 | 0.55 | 99.5 | 10.0 | 13.8 | 1.4 | 0.0472 | 73.1 |
| 3 | 0.1442 | 57.31 | 0.56 | 120.7 | 4.9 | -7.1 | -1.5 | 0.0486 | 101.9 |
| 4 | 0.1442 | 57.55 | 0.56 | 118.0 | 4.9 | -9.8 | -2.0 | 0.0486 | 99.9 |
| 1 | 0.2895 | 106.63 | 0.59 | 136.7 | 2.8 | 1.9 | 0.7 | 0.0487 | 123.6 |
| 2 | 0.2895 | 106.86 | 0.59 | 135.4 | 2.8 | 0.6 | 0.2 | 0.0487 | 122.5 |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 12.4 1.3 |

I.1.3.3. Triflate de gadolinium**Gd25a**

T(K) = 298.13 p(MPa) = 0.14 AV(cm³/molal**0.5) = 1.830

Ms(g/mol) = 604.46 dw(kg/m³) = 997.06

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.181758E+03 0.126892E+01 0.7

```

0.124498E-03      0.452474E-03      363.4
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(cm3/mol)=  0.85      st.w.dev.=  0.19
param. V0,B1,B0,C acid
0.754000E+02  0.802920E-05  0.000000E+00  0.000000E+00
param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.181528E+03  0.199227E-03  0.000000E+00  0.000000E+00      0.83

```

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| 5 | 0.0254 | 10.60 | 0.13 | 185.7 | 5.1 | 0.3 | 0.1 | 0.0004 | 184.0 |
| 6 | 0.0254 | 10.65 | 0.13 | 183.8 | 5.1 | -1.5 | -0.3 | 0.0004 | 182.1 |
| 3 | 0.0508 | 21.05 | 0.19 | 186.6 | 3.6 | 0.1 | 0.0 | 0.0008 | 184.8 |
| 4 | 0.0508 | 21.06 | 0.19 | 186.5 | 3.6 | 0.0 | 0.0 | 0.0008 | 184.8 |
| 2 | 0.1538 | 61.93 | 0.47 | 189.7 | 3.0 | 0.7 | 0.2 | 0.0006 | 189.3 |
| 1 | 0.3141 | 122.46 | 0.88 | 191.0 | 2.6 | -0.2 | -0.1 | 0.0020 | 190.3 |
| | | | | | | | 0.9 | 0.2 | |

Gd25b

```

T(K)= 298.13 p(MPa)= 30.30 AV(cm3/molal**0.5)= 1.739
Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 1010.25
correlation equation Pitzer
param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
0.183371E+03      0.840061E+00      0.5
0.390047E-03      0.281696E-03      72.2
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(cm3/mol)=  0.73      st.w.dev.=  0.21
param. V0,B1,B0,C acid
0.746000E+02  -0.380500E-04  0.000000E+00  0.000000E+00
param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.183183E+03  0.451919E-03  0.000000E+00  0.000000E+00      0.71

```

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| 6 | 0.0254 | 10.67 | 0.15 | 185.7 | 5.5 | -1.1 | -0.2 | 0.0004 | 184.0 |
| 7 | 0.0254 | 10.63 | 0.15 | 187.3 | 5.5 | 0.4 | 0.1 | 0.0004 | 185.5 |
| 12 | 0.0254 | 10.64 | 0.15 | 186.9 | 5.5 | 0.1 | 0.0 | 0.0004 | 185.2 |
| 8 | 0.0508 | 21.19 | 0.20 | 186.9 | 3.7 | -1.2 | -0.3 | 0.0008 | 185.2 |
| 10 | 0.0508 | 21.12 | 0.20 | 188.2 | 3.7 | 0.1 | 0.0 | 0.0008 | 186.5 |
| 11 | 0.0508 | 21.14 | 0.20 | 187.7 | 3.7 | -0.3 | -0.1 | 0.0008 | 186.0 |
| 4 | 0.1538 | 62.07 | 0.47 | 191.4 | 2.9 | 0.5 | 0.2 | 0.0006 | 190.9 |
| 5 | 0.1538 | 62.15 | 0.47 | 190.9 | 2.9 | 0.0 | 0.0 | 0.0006 | 190.5 |
| 9 | 0.1538 | 61.95 | 0.47 | 192.1 | 2.9 | 1.2 | 0.4 | 0.0006 | 191.7 |
| 1 | 0.3141 | 122.45 | 0.87 | 193.3 | 2.5 | -0.3 | -0.1 | 0.0020 | 192.6 |
| -2 | 0.3141 | 122.90 | 0.87 | 192.0 | 2.5 | -1.7 | -0.7 | 0.0020 | 191.3 |
| 3 | 0.3141 | 122.41 | 0.87 | 193.5 | 2.5 | -0.2 | -0.1 | 0.0020 | 192.7 |
| | | | | | | | 0.7 | 0.2 | |

Gd50a

```

T(K)= 323.13 p(MPa)= 0.14 AV(cm3/molal**0.5)= 2.359
Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 988.05
correlation equation Pitzer
param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

```



```

0.187514E+03      0.117850E+01      0.6
-.145422E-03      0.354803E-03      244.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(cm3/mol)= 0.63      st.w.dev.= 0.10
param. V0,B1,B0,C acid
0.778000E+02 -.139650E-03 0.000000E+00 0.000000E+00
param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.187426E+03 -.117486E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 0.63

```

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| -1 | 0.0250 | 10.33 | 0.21 | 187.4 | 8.5 | -4.5 | -0.5 | 0.0003 | 186.1 |
| 2 | 0.0250 | 10.22 | 0.21 | 192.0 | 8.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0003 | 190.6 |
| 3 | 0.0500 | 20.26 | 0.33 | 193.5 | 6.7 | 0.2 | 0.0 | 0.0005 | 192.4 |
| 4 | 0.0500 | 20.32 | 0.33 | 192.3 | 6.7 | -1.0 | -0.2 | 0.0005 | 191.2 |
| 5 | 0.1500 | 59.12 | 0.87 | 197.0 | 5.7 | 0.9 | 0.2 | 0.0016 | 195.7 |
| 6 | 0.1500 | 59.22 | 0.87 | 196.3 | 5.7 | 0.2 | 0.0 | 0.0016 | 195.1 |
| 7 | 0.2990 | 114.23 | 1.59 | 198.1 | 5.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0029 | 197.0 |
| 8 | 0.2990 | 114.36 | 1.59 | 197.7 | 5.1 | -0.4 | -0.1 | 0.0029 | 196.6 |
| | | | | | | 0.6 | 0.1 | | |

Gd50b

```

T(K)= 323.14 p(MPa)= 27.78 AV(cm3/molal**0.5)= 2.196
Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 999.76
correlation equation Pitzer
param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
0.187752E+03      0.111461E+01      0.6
0.181426E-03      0.339758E-03      187.3
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(cm3/mol)= 0.62      st.w.dev.= 0.10
param. V0,B1,B0,C acid
0.768000E+02 0.437090E-03 0.000000E+00 0.000000E+00
param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.187645E+03 0.213973E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 0.61

```

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| -1 | 0.0250 | 10.43 | 0.19 | 186.3 | 7.6 | -5.7 | -0.8 | 0.0003 | 185.0 |
| 2 | 0.0250 | 10.29 | 0.19 | 191.6 | 7.6 | -0.5 | -0.1 | 0.0003 | 190.2 |
| 3 | 0.0500 | 20.36 | 0.32 | 193.9 | 6.3 | 0.4 | 0.1 | 0.0005 | 192.7 |
| 4 | 0.0500 | 20.42 | 0.32 | 192.7 | 6.3 | -0.7 | -0.1 | 0.0005 | 191.6 |
| 5 | 0.1500 | 59.39 | 0.87 | 197.5 | 5.5 | 1.0 | 0.2 | 0.0016 | 196.2 |
| 6 | 0.1500 | 59.56 | 0.87 | 196.4 | 5.5 | -0.2 | 0.0 | 0.0016 | 195.1 |
| 7 | 0.2990 | 114.54 | 1.58 | 199.1 | 5.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0029 | 198.0 |
| 8 | 0.2990 | 114.63 | 1.58 | 198.9 | 5.0 | -0.3 | -0.1 | 0.0029 | 197.7 |
| | | | | | | 0.6 | 0.1 | | |

Gd100a

```

T(K)= 373.16 p(MPa)= 1.12 AV(cm3/molal**0.5)= 4.097
Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 958.84
correlation equation Pitzer
param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
0.194745E+03      0.580282E+00      0.3

```

```

-.143110E-02      0.164053E-03      11.5
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(cm3/mol)= 0.76      st.w.dev.= 0.20
param. V0,B1,B0,C acid
0.795000E+02 0.214660E-04 0.000000E+00 0.000000E+00
param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.194927E+03 -.148173E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 0.75

```

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| 14 | 0.0248 | 9.72 | 0.11 | 202.8 | 4.7 | 0.9 | 0.2 | 0.0002 | 201.8 |
| 15 | 0.0248 | 9.73 | 0.11 | 202.1 | 4.7 | 0.2 | 0.1 | 0.0002 | 201.1 |
| 16 | 0.0248 | 9.72 | 0.11 | 202.6 | 4.7 | 0.7 | 0.2 | 0.0002 | 201.6 |
| 1 | 0.0252 | 9.88 | 0.11 | 202.4 | 4.7 | 0.5 | 0.1 | 0.0002 | 201.4 |
| -2 | 0.0252 | 9.95 | 0.11 | 199.7 | 4.7 | -2.2 | -0.5 | 0.0002 | 198.7 |
| 3 | 0.0252 | 9.88 | 0.11 | 202.6 | 4.7 | 0.7 | 0.1 | 0.0002 | 201.6 |
| 13 | 0.0252 | 9.88 | 0.11 | 202.6 | 4.7 | 0.6 | 0.1 | 0.0002 | 201.6 |
| 4 | 0.0474 | 18.42 | 0.18 | 204.3 | 4.0 | 0.6 | 0.2 | 0.0003 | 203.5 |
| 5 | 0.0474 | 18.42 | 0.18 | 204.2 | 4.0 | 0.6 | 0.1 | 0.0003 | 203.4 |
| 11 | 0.0474 | 18.44 | 0.18 | 203.8 | 4.0 | 0.2 | 0.0 | 0.0003 | 203.0 |
| 12 | 0.0474 | 18.49 | 0.18 | 202.6 | 4.0 | -1.0 | -0.2 | 0.0003 | 201.9 |
| 17 | 0.0499 | 19.38 | 0.18 | 204.3 | 4.0 | 0.5 | 0.1 | 0.0003 | 203.5 |
| 18 | 0.0499 | 19.42 | 0.18 | 203.4 | 4.0 | -0.3 | -0.1 | 0.0003 | 202.7 |
| 6 | 0.1497 | 56.92 | 0.50 | 205.1 | 3.5 | -1.2 | -0.4 | 0.0009 | 204.3 |
| 7 | 0.1497 | 56.95 | 0.50 | 204.9 | 3.5 | -1.4 | -0.4 | 0.0009 | 204.2 |
| -19 | 0.1501 | 56.92 | 0.50 | 206.2 | 3.5 | -0.2 | 0.0 | 0.0010 | 205.3 |
| 20 | 0.1501 | 57.03 | 0.50 | 205.4 | 3.5 | -0.9 | -0.3 | 0.0010 | 204.6 |
| -21 | 0.1501 | 57.25 | 0.50 | 203.8 | 3.5 | -2.5 | -0.7 | 0.0010 | 203.0 |
| 22 | 0.1501 | 57.04 | 0.50 | 205.3 | 3.5 | -1.0 | -0.3 | 0.0010 | 204.5 |
| -23 | 0.2998 | 109.62 | 0.92 | 209.2 | 3.2 | 2.8 | 0.9 | 0.0018 | 208.4 |
| -24 | 0.2998 | 110.75 | 0.92 | 205.3 | 3.2 | -1.1 | -0.4 | 0.0018 | 204.5 |
| 25 | 0.2998 | 110.37 | 0.92 | 206.6 | 3.2 | 0.2 | 0.1 | 0.0018 | 205.8 |
| 26 | 0.2998 | 110.37 | 0.92 | 206.6 | 3.2 | 0.2 | 0.1 | 0.0018 | 205.8 |
| 8 | 0.3001 | 110.30 | 0.92 | 207.2 | 3.2 | 0.8 | 0.3 | 0.0018 | 206.4 |
| 9 | 0.3001 | 110.40 | 0.92 | 206.8 | 3.2 | 0.4 | 0.1 | 0.0018 | 206.1 |
| 10 | 0.3001 | 110.52 | 0.92 | 206.5 | 3.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0018 | 205.7 |
| | | | | | | 0.8 | 0.2 | | |

Gd100b

```

T(K)= 373.16 p(MPa)= 27.19 AV(cm3/molal**0.5)= 3.677
Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 970.62
correlation equation Pitzer
param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
0.192747E+03      0.752203E+00      0.4
-.799991E-03      0.203673E-03      25.5
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(cm3/mol)= 0.53      st.w.dev.= 0.11
param. V0,B1,B0,C acid
0.792000E+02 -.230580E-03 0.000000E+00 0.000000E+00
param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.192780E+03 -.810253E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 0.53

```

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| 1 | 0.0250 | 9.95 | 0.15 | 198.7 | 6.3 | -0.7 | -0.1 | 0.0002 | 197.8 |

| | | | | | | | | | |
|-------|--------|--------|------|-------|-----|------|------|--------|-------|
| 2 | 0.0250 | 9.93 | 0.15 | 199.8 | 6.3 | 0.4 | 0.1 | 0.0002 | 198.9 |
| -3 | 0.0250 | 9.87 | 0.15 | 202.4 | 6.3 | 3.0 | 0.5 | 0.0002 | 201.4 |
| -4 | 0.0499 | 19.47 | 0.24 | 204.9 | 4.9 | 3.6 | 0.7 | 0.0003 | 204.2 |
| 5 | 0.0499 | 19.63 | 0.24 | 201.6 | 4.9 | 0.3 | 0.1 | 0.0003 | 200.9 |
| 6 | 0.0499 | 19.62 | 0.24 | 201.9 | 4.9 | 0.6 | 0.1 | 0.0003 | 201.1 |
| -7 | 0.1498 | 56.84 | 0.61 | 208.2 | 4.2 | 3.7 | 0.9 | 0.0009 | 207.4 |
| 8 | 0.1498 | 57.43 | 0.62 | 204.2 | 4.2 | -0.3 | -0.1 | 0.0009 | 203.4 |
| 9 | 0.1498 | 57.48 | 0.62 | 203.8 | 4.2 | -0.6 | -0.2 | 0.0009 | 203.1 |
| -10 | 0.3000 | 110.13 | 1.14 | 209.7 | 3.8 | 3.8 | 1.0 | 0.0018 | 208.9 |
| 11 | 0.3000 | 111.16 | 1.15 | 206.2 | 3.8 | 0.3 | 0.1 | 0.0018 | 205.5 |
| 12 | 0.3000 | 111.26 | 1.15 | 205.9 | 3.8 | 0.0 | 0.0 | 0.0018 | 205.1 |
| ----- | | | | | | | | | |
| | | | | | | 0.5 | 0.1 | | |

Gd100c

T(K) = 373.14 p(MPa) = 30.44 AV(cm3/molal**0.5)= 3.631

Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 972.04

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.188915E+03 0.169081E+01 0.9

-.916469E-03 0.358981E-03 39.2

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 1.03 st.w.dev.= 0.31

param. V0,B1,B0,C acid

0.792000E+02 -.230580E-03 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.188544E+03 -.839204E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 1.00

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|-------|-------------|--------------|------|-------|------------------|-------|-------|--------|-------|
| ----- | | | | | | | | | |
| 8 | 0.0254 | 10.24 | 0.22 | 194.3 | 9.0 | -1.2 | -0.1 | 0.0004 | 192.5 |
| -9 | 0.0254 | 10.64 | 0.22 | 177.6 | 9.0 | -17.9 | -2.0 | 0.0004 | 176.1 |
| -10 | 0.0254 | 10.49 | 0.22 | 183.9 | 9.0 | -11.6 | -1.3 | 0.0004 | 182.2 |
| 6 | 0.0508 | 20.23 | 0.25 | 197.5 | 5.1 | 0.2 | 0.0 | 0.0008 | 195.6 |
| 7 | 0.0508 | 20.30 | 0.25 | 196.0 | 5.1 | -1.3 | -0.2 | 0.0008 | 194.2 |
| 11 | 0.0508 | 20.21 | 0.25 | 197.8 | 5.1 | 0.5 | 0.1 | 0.0008 | 195.9 |
| 3 | 0.1538 | 59.42 | 0.47 | 200.9 | 3.1 | 0.7 | 0.2 | 0.0006 | 200.4 |
| 4 | 0.1538 | 59.72 | 0.47 | 199.0 | 3.1 | -1.3 | -0.4 | 0.0006 | 198.5 |
| 5 | 0.1538 | 59.35 | 0.47 | 201.4 | 3.1 | 1.2 | 0.4 | 0.0006 | 200.9 |
| 1 | 0.3141 | 117.38 | 0.82 | 202.3 | 2.6 | 1.1 | 0.4 | 0.0020 | 201.5 |
| 2 | 0.3141 | 118.01 | 0.82 | 200.3 | 2.6 | -0.9 | -0.4 | 0.0020 | 199.5 |
| 12 | 0.3141 | 117.60 | 0.82 | 201.6 | 2.6 | 0.4 | 0.1 | 0.0020 | 200.8 |
| 13 | 0.3141 | 117.94 | 0.82 | 200.5 | 2.6 | -0.7 | -0.3 | 0.0020 | 199.8 |
| ----- | | | | | | | | | |
| | | | | | | 1.0 | 0.3 | | |

Gd200a

T(K) = 473.46 p(MPa) = 2.72 AV(cm3/molal**0.5)= 14.970

Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 865.27

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.150004E+03 0.350564E+01 2.3

-.341677E-02 0.628897E-03 18.4

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 2.88 st.w.dev.= 0.24

param. V0,B1,B0,C acid

0.778000E+02 -0.560410E-03 0.000000E+00 0.000000E+00
 param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
 0.149919E+03 -0.340090E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 2.88

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|-------|-------|--------|-------|
| -1 | 0.0250 | 10.83 | 0.40 | 119.7 | 20.8 | -56.9 | -2.7 | 0.0003 | 119.2 |
| 2 | 0.0250 | 9.85 | 0.40 | 171.6 | 20.8 | -5.0 | -0.2 | 0.0003 | 170.4 |
| 3 | 0.0250 | 9.76 | 0.40 | 176.5 | 20.8 | -0.1 | 0.0 | 0.0003 | 175.3 |
| 4 | 0.0500 | 18.94 | 0.46 | 189.4 | 12.0 | 5.6 | 0.5 | 0.0005 | 188.3 |
| 5 | 0.0500 | 19.09 | 0.46 | 185.4 | 12.0 | 1.6 | 0.1 | 0.0005 | 184.3 |
| 6 | 0.1500 | 55.43 | 0.84 | 193.6 | 7.2 | -1.2 | -0.2 | 0.0016 | 192.3 |
| 7 | 0.1500 | 55.29 | 0.84 | 194.8 | 7.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0016 | 193.5 |
| 8 | 0.1500 | 55.51 | 0.85 | 192.9 | 7.2 | -1.9 | -0.3 | 0.0016 | 191.7 |
| 9 | 0.2990 | 106.59 | 1.42 | 198.8 | 5.9 | 1.2 | 0.2 | 0.0029 | 197.6 |
| 10 | 0.2990 | 106.72 | 1.42 | 198.2 | 5.9 | 0.6 | 0.1 | 0.0029 | 197.1 |
| 11 | 0.3000 | 107.44 | 1.43 | 196.6 | 5.9 | -1.0 | -0.2 | 0.0029 | 195.5 |
| | | | | | | 2.9 | 0.2 | | |

Gd200b

T(K)= 473.50 p(MPa)= 28.29 AV(cm3/molal**0.5)= 11.999

Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 883.18

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.144175E+03 0.109257E+02 7.6

-.891592E-03 0.185101E-02 207.6

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 6.05 st.w.dev.= 0.62

param. V0,B1,B0,C acid

0.804000E+02 -0.981960E-03 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.147844E+03 -0.151411E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 5.50

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|-------|-------|--------|-------|
| 8 | 0.0250 | 10.11 | 0.50 | 164.9 | 25.1 | -1.6 | -0.1 | 0.0003 | 163.9 |
| -9 | 0.0250 | 10.46 | 0.50 | 147.3 | 25.0 | -19.2 | -0.8 | 0.0003 | 146.5 |
| 10 | 0.0250 | 9.86 | 0.50 | 178.1 | 25.1 | 11.5 | 0.5 | 0.0003 | 176.9 |
| 5 | 0.0500 | 19.66 | 0.56 | 177.2 | 13.9 | 3.8 | 0.3 | 0.0005 | 176.3 |
| 6 | 0.0500 | 19.68 | 0.56 | 176.8 | 13.9 | 3.4 | 0.2 | 0.0005 | 175.9 |
| 3 | 0.1500 | 57.50 | 0.94 | 182.0 | 7.6 | -4.6 | -0.6 | 0.0016 | 180.9 |
| 4 | 0.1500 | 57.02 | 0.94 | 186.0 | 7.6 | -0.7 | -0.1 | 0.0016 | 184.9 |
| 1 | 0.2990 | 106.94 | 1.53 | 202.2 | 6.1 | 6.8 | 1.1 | 0.0029 | 201.0 |
| 2 | 0.2990 | 109.93 | 1.53 | 190.1 | 6.1 | -5.2 | -0.9 | 0.0029 | 189.1 |
| 7 | 0.2990 | 108.67 | 1.53 | 195.2 | 6.1 | -0.2 | 0.0 | 0.0029 | 194.1 |
| | | | | | | 6.1 | 0.6 | | |

Gd250a

T(K)= 523.27 p(MPa)= 5.26 AV(cm3/molal**0.5)= 34.041

Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 800.35

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.618041E+02 0.931311E+01 15.1

-.820691E-02 0.157748E-02 19.2

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

```

0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(cm3/mol)=  7.47      st.w.dev.=  0.70
param. V0,B1,B0,C acid
0.620000E+02 -0.111810E-02 0.000000E+00 0.000000E+00
param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.680809E+02 -0.927338E-02 0.000000E+00 0.000000E+00      5.85

```

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| -3 | 0.0250 | 10.09 | 0.32 | 125.7 | 19.7 | 4.3 | 0.2 | 0.0004 | 124.7 |
| 4 | 0.0250 | 10.02 | 0.32 | 130.0 | 19.7 | 8.6 | 0.4 | 0.0004 | 128.9 |
| 5 | 0.0250 | 9.97 | 0.32 | 132.8 | 19.7 | 11.4 | 0.6 | 0.0004 | 131.7 |
| 8 | 0.0500 | 19.71 | 0.37 | 138.0 | 11.2 | 0.9 | 0.1 | 0.0007 | 137.0 |
| 9 | 0.0500 | 19.52 | 0.37 | 144.0 | 11.3 | 6.9 | 0.6 | 0.0007 | 142.9 |
| 10 | 0.0500 | 19.51 | 0.37 | 144.3 | 11.3 | 7.2 | 0.6 | 0.0007 | 143.2 |
| 6 | 0.1500 | 57.02 | 0.67 | 152.5 | 6.6 | -6.5 | -1.0 | 0.0020 | 151.3 |
| 7 | 0.1500 | 56.98 | 0.67 | 152.9 | 6.6 | -6.2 | -0.9 | 0.0020 | 151.7 |
| 1 | 0.3001 | 109.90 | 1.14 | 162.7 | 5.3 | 1.9 | 0.4 | 0.0038 | 161.4 |
| 2 | 0.3001 | 109.95 | 1.14 | 162.4 | 5.3 | 1.6 | 0.3 | 0.0038 | 161.2 |
| | | | | | | 7.5 | 0.7 | | |

Gd250_remi

```

T(K)= 523.13 p(MPa)= 27.48 AV(cm3/molal**0.5)= 24.826
Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 823.38
correlation equation Pitzer
param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
0.996868E+02      0.605952E+01      6.1
-.584972E-02      0.958162E-03      16.4
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(cm3/mol)=  5.97      st.w.dev.=  0.96
param. V0,B1,B0,C acid
0.684000E+02 -0.617070E-03 0.000000E+00 0.000000E+00
param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.100167E+03 -0.592335E-02 0.000000E+00 0.000000E+00      5.96

```

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|-------|-------|--------|-------|
| -8 | 0.0236 | 13.43 | 0.40 | 111.2 | 8.1 | -31.1 | -3.8 | 0.0476 | 85.6 |
| 9 | 0.0236 | 13.11 | 0.40 | 130.9 | 8.1 | -11.4 | -1.4 | 0.0476 | 92.2 |
| 10 | 0.0236 | 12.92 | 0.40 | 142.7 | 8.1 | 0.4 | 0.0 | 0.0476 | 96.1 |
| 5 | 0.0473 | 21.68 | 0.40 | 162.3 | 6.1 | 8.5 | 1.4 | 0.0478 | 117.4 |
| 6 | 0.0473 | 21.79 | 0.40 | 158.8 | 6.1 | 5.0 | 0.8 | 0.0478 | 115.7 |
| 7 | 0.0473 | 21.84 | 0.40 | 157.4 | 6.1 | 3.5 | 0.6 | 0.0478 | 114.9 |
| 3 | 0.1419 | 56.69 | 0.40 | 168.6 | 3.0 | -1.9 | -0.6 | 0.0482 | 144.4 |
| 4 | 0.1419 | 56.72 | 0.40 | 168.3 | 3.0 | -2.2 | -0.7 | 0.0482 | 144.1 |
| 1 | 0.2842 | 106.73 | 0.42 | 174.4 | 1.7 | 1.1 | 0.6 | 0.0478 | 159.8 |
| 2 | 0.2842 | 107.07 | 0.42 | 172.8 | 1.7 | -0.6 | -0.3 | 0.0478 | 158.4 |
| | | | | | | 6.0 | 1.0 | | |

Gd300a

```

T(K)= 573.16 p(MPa)= 10.56 AV(cm3/molal**0.5)= 99.621
Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 716.60
correlation equation Pitzer
param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

```

```

-.136616E+03      0.128211E+02      9.4
-.310748E-01      0.345961E-02      11.1
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(cm3/mol)= 13.24      st.w.dev.= 3.00
param. V0,B1,B0,C acid
0.740000E+01 -0.240160E-02 0.000000E+00 0.000000E+00
param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
-.135195E+03 -.310650E-01 0.000000E+00 0.000000E+00 13.14

```

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|-------|-------|--------|-------|
| 1 | 0.0238 | 14.34 | 0.17 | 32.3 | 4.6 | 3.7 | 0.8 | 0.0471 | 27.8 |
| 2 | 0.0238 | 14.38 | 0.17 | 29.2 | 4.6 | 0.7 | 0.2 | 0.0471 | 26.8 |
| 3 | 0.0238 | 14.16 | 0.17 | 47.0 | 4.6 | 18.5 | 4.0 | 0.0471 | 32.7 |
| 4 | 0.0238 | 14.10 | 0.17 | 52.1 | 4.6 | 23.6 | 5.1 | 0.0471 | 34.5 |
| 5 | 0.0476 | 23.74 | 0.21 | 55.6 | 4.1 | -12.3 | -3.0 | 0.0482 | 40.6 |
| 6 | 0.0476 | 23.94 | 0.21 | 47.5 | 4.1 | -20.4 | -5.0 | 0.0482 | 36.5 |
| 7 | 0.0476 | 23.63 | 0.21 | 59.9 | 4.1 | -8.0 | -1.9 | 0.0482 | 42.7 |
| -8 | 0.1433 | 11.71 | 0.51 | 733.3 | 5.5 | 624.7 | 112.9 | 0.0476 | 556.8 |
| -9 | 0.1433 | 12.11 | 0.51 | 727.6 | 5.5 | 619.0 | 111.9 | 0.0476 | 552.6 |
| -10 | 0.1433 | 11.97 | 0.51 | 729.5 | 5.5 | 620.9 | 112.3 | 0.0476 | 554.0 |
| -11 | 0.1433 | 11.99 | 0.51 | 729.3 | 5.5 | 620.7 | 112.2 | 0.0476 | 553.8 |
| 12 | 0.2859 | 113.96 | 1.33 | 84.3 | 6.8 | 4.5 | 0.7 | 0.0485 | 75.8 |
| 13 | 0.2859 | 114.38 | 1.33 | 81.8 | 6.8 | 2.0 | 0.3 | 0.0485 | 73.7 |
| 14 | 0.2859 | 114.48 | 1.33 | 81.2 | 6.8 | 1.4 | 0.2 | 0.0485 | 73.2 |
| 15 | 0.2859 | 114.33 | 1.33 | 82.1 | 6.8 | 2.3 | 0.3 | 0.0485 | 73.9 |
| | | | | | | | 13.2 | 3.0 | |

Gd300_remi

T(K)= 573.88 p(MPa)= 27.63 AV(cm3/molal**0.5)= 63.119

Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 745.93

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.580454E+02 0.158783E+02 27.4

-.146091E-01 0.219322E-02 15.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 16.28 st.w.dev.= 2.40

param. V0,B1,B0,C acid

0.342000E+02 -.104400E-02 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.468269E+02 -.164140E-01 0.000000E+00 0.000000E+00 14.10

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|-------|-------|--------|-------|
| 9 | 0.0242 | 13.92 | 0.38 | 77.6 | 9.4 | 26.9 | 2.9 | 0.0474 | 56.6 |
| 10 | 0.0242 | 13.84 | 0.38 | 83.3 | 9.4 | 32.6 | 3.5 | 0.0474 | 58.6 |
| 11 | 0.0242 | 14.45 | 0.38 | 38.9 | 9.4 | -11.8 | -1.3 | 0.0474 | 43.6 |
| 6 | 0.0473 | 23.07 | 0.38 | 88.8 | 7.0 | 10.7 | 1.5 | 0.0485 | 67.2 |
| 7 | 0.0473 | 23.15 | 0.38 | 85.8 | 7.0 | 7.6 | 1.1 | 0.0485 | 65.7 |
| 8 | 0.0473 | 23.19 | 0.38 | 84.1 | 7.0 | 6.0 | 0.9 | 0.0485 | 64.8 |
| 4 | 0.1421 | 58.92 | 0.39 | 107.7 | 3.4 | -10.1 | -3.0 | 0.0479 | 92.2 |
| 5 | 0.1421 | 59.01 | 0.39 | 106.7 | 3.4 | -11.2 | -3.3 | 0.0479 | 91.4 |
| 1 | 0.2843 | 109.56 | 0.40 | 125.0 | 1.9 | 4.4 | 2.2 | 0.0490 | 113.4 |
| 2 | 0.2843 | 110.20 | 0.40 | 121.3 | 1.9 | 0.7 | 0.4 | 0.0490 | 110.3 |
| 3 | 0.2843 | 110.71 | 0.40 | 118.5 | 1.9 | -2.1 | -1.1 | 0.0490 | 107.8 |
| | | | | | | | 16.3 | 2.4 | |

I.1.3.4. Triflate d'ytterbium

Yb25a

T(K)= 298.13 p(MPa)= 0.14 AV(cm3/molal**0.5)= 1.830

Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 997.06

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.172639E+03 0.119313E+01 0.7

-.103910E-02 0.434414E-03 41.8

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 0.86 st.w.dev.= 0.16

param. V0,B1,B0,C acid

0.754000E+02 0.802920E-05 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.172665E+03 -.104816E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 0.86

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| 7 | 0.0251 | 11.15 | 0.15 | 176.8 | 5.7 | 1.0 | 0.2 | 0.0012 | 172.1 |
| 8 | 0.0251 | 11.17 | 0.15 | 175.9 | 5.7 | 0.1 | 0.0 | 0.0012 | 171.3 |
| 5 | 0.0501 | 22.18 | 0.29 | 176.3 | 5.5 | -0.2 | 0.0 | 0.0024 | 171.7 |
| 6 | 0.0501 | 22.23 | 0.29 | 175.4 | 5.5 | -1.1 | -0.2 | 0.0024 | 170.8 |
| 3 | 0.1504 | 65.10 | 0.83 | 178.2 | 5.1 | 0.9 | 0.2 | 0.0068 | 173.8 |
| 4 | 0.1504 | 65.37 | 0.83 | 176.5 | 5.1 | -0.8 | -0.2 | 0.0068 | 172.1 |
| 1 | 0.3009 | 127.08 | 1.58 | 177.4 | 4.7 | 0.6 | 0.1 | 0.0125 | 173.3 |
| 2 | 0.3009 | 127.44 | 1.58 | 176.2 | 4.7 | -0.5 | -0.1 | 0.0125 | 172.2 |

0.9 0.2

Yb25b

T(K)= 298.13 p(MPa)= 30.36 AV(cm3/molal**0.5)= 1.738

Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 1010.28

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.174571E+03 0.129501E+01 0.7

-.627848E-03 0.461129E-03 73.4

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 1.29 st.w.dev.= 0.23

param. V0,B1,B0,C acid

0.746000E+02 -.380500E-04 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.174620E+03 -.639856E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 1.29

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| 8 | 0.0251 | 11.18 | 0.16 | 179.0 | 6.0 | 1.4 | 0.2 | 0.0012 | 174.3 |
| 9 | 0.0251 | 11.24 | 0.16 | 176.8 | 6.0 | -0.9 | -0.2 | 0.0012 | 172.1 |
| 12 | 0.0251 | 11.17 | 0.16 | 179.6 | 6.0 | 2.0 | 0.3 | 0.0012 | 174.8 |
| 6 | 0.0501 | 22.35 | 0.30 | 176.4 | 5.5 | -2.1 | -0.4 | 0.0024 | 171.8 |
| 7 | 0.0501 | 22.32 | 0.30 | 176.9 | 5.5 | -1.6 | -0.3 | 0.0024 | 172.3 |
| 11 | 0.0501 | 22.23 | 0.30 | 178.8 | 5.5 | 0.3 | 0.0 | 0.0024 | 174.0 |
| 4 | 0.1504 | 65.20 | 0.83 | 180.7 | 5.0 | 0.9 | 0.2 | 0.0068 | 176.1 |
| 5 | 0.1504 | 65.44 | 0.83 | 179.1 | 5.0 | -0.6 | -0.1 | 0.0068 | 174.6 |
| 10 | 0.1504 | 65.13 | 0.83 | 181.1 | 5.0 | 1.4 | 0.3 | 0.0068 | 176.5 |
| 1 | 0.3009 | 127.14 | 1.57 | 180.0 | 4.6 | -0.1 | 0.0 | 0.0125 | 175.8 |

| | | | | | | | | | |
|----|--------|--------|------|-------|-----|------|------|--------|-------|
| -2 | 0.3009 | 127.79 | 1.57 | 178.0 | 4.6 | -2.1 | -0.5 | 0.0125 | 173.9 |
| 3 | 0.3009 | 127.21 | 1.57 | 179.8 | 4.6 | -0.3 | -0.1 | 0.0125 | 175.6 |
| 13 | 0.3009 | 127.09 | 1.57 | 180.1 | 4.6 | 0.0 | 0.0 | 0.0125 | 175.9 |

1.3 0.2

Yb50a

T(K) = 323.13 p(MPa) = 0.14 AV(cm3/molal**0.5)= 2.359

Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 988.05

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.189251E+03 0.233801E+01 1.2

-.260798E-03 0.801792E-03 307.4

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 2.05 st.w.dev.= 0.25

param. V0,B1,B0,C acid

0.778000E+02 -.139650E-03 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.188883E+03 -.137070E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 2.04

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| 1 | 0.0250 | 10.70 | 0.23 | 189.1 | 9.1 | -4.5 | -0.5 | 0.0006 | 186.5 |
| 2 | 0.0250 | 10.58 | 0.23 | 194.0 | 9.1 | 0.3 | 0.0 | 0.0006 | 191.2 |
| 3 | 0.0500 | 20.91 | 0.40 | 197.0 | 7.8 | 2.0 | 0.3 | 0.0013 | 194.0 |
| 4 | 0.0500 | 21.00 | 0.40 | 195.2 | 7.8 | 0.2 | 0.0 | 0.0013 | 192.2 |
| 10 | 0.0500 | 21.06 | 0.40 | 194.0 | 7.8 | -1.0 | -0.1 | 0.0013 | 191.0 |
| 5 | 0.1501 | 61.10 | 1.09 | 200.1 | 7.0 | 2.5 | 0.4 | 0.0036 | 197.2 |
| 6 | 0.1501 | 61.45 | 1.09 | 197.8 | 7.0 | 0.2 | 0.0 | 0.0036 | 195.0 |
| 9 | 0.1501 | 61.42 | 1.09 | 197.9 | 7.0 | 0.3 | 0.0 | 0.0036 | 195.1 |
| 7 | 0.3002 | 118.90 | 2.00 | 199.5 | 6.3 | 0.2 | 0.0 | 0.0066 | 196.9 |
| 8 | 0.3002 | 119.36 | 2.00 | 198.0 | 6.3 | -1.3 | -0.2 | 0.0066 | 195.4 |

2.1 0.3

Yb50b

T(K) = 323.14 p(MPa) = 27.76 AV(cm3/molal**0.5)= 2.196

Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 999.75

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.191635E+03 0.200820E+01 1.0

-.350799E-03 0.615105E-03 175.3

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 1.28 st.w.dev.= 0.15

param. V0,B1,B0,C acid

0.768000E+02 0.437090E-03 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.191374E+03 -.277384E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 1.26

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| 1 | 0.0250 | 10.66 | 0.24 | 193.5 | 9.2 | -2.2 | -0.2 | 0.0006 | 190.7 |
| 2 | 0.0500 | 20.97 | 0.40 | 198.5 | 7.8 | 1.6 | 0.2 | 0.0013 | 195.4 |
| 3 | 0.0500 | 21.06 | 0.40 | 196.8 | 7.8 | -0.1 | 0.0 | 0.0013 | 193.8 |
| 4 | 0.1501 | 61.60 | 1.09 | 199.2 | 6.9 | 0.0 | 0.0 | 0.0036 | 196.3 |

| | | | | | | | | | |
|---|--------|--------|------|-------|-----|------|------|--------|-------|
| 5 | 0.1501 | 61.56 | 1.09 | 199.4 | 6.9 | 0.3 | 0.0 | 0.0036 | 196.6 |
| 6 | 0.3002 | 119.45 | 2.02 | 199.8 | 6.2 | -0.6 | -0.1 | 0.0066 | 197.2 |
| 7 | 0.3002 | 119.11 | 2.02 | 200.9 | 6.2 | 0.4 | 0.1 | 0.0066 | 198.2 |

1.3 0.2

Yb100a

T(K) = 373.16 p(MPa) = 1.12 AV(cm3/molal**0.5)= 4.097

Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 958.84

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.202010E+03 0.806170E+00 0.4

-.124033E-02 0.197350E-03 15.9

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 0.95 st.w.dev.= 0.13

param. V0,B1,B0,C acid

0.795000E+02 0.214660E-04 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.202025E+03 -.124448E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 0.95

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| 1 | 0.0251 | 10.08 | 0.17 | 208.4 | 7.3 | -0.9 | -0.1 | 0.0001 | 207.8 |
| 2 | 0.0251 | 10.09 | 0.17 | 207.8 | 7.3 | -1.5 | -0.2 | 0.0001 | 207.3 |
| 3 | 0.0251 | 9.99 | 0.17 | 211.9 | 7.3 | 2.6 | 0.4 | 0.0001 | 211.4 |
| 18 | 0.0251 | 10.06 | 0.17 | 209.0 | 7.3 | -0.2 | 0.0 | 0.0001 | 208.5 |
| -4 | 0.0503 | 19.84 | 0.29 | 213.5 | 6.1 | 2.3 | 0.4 | 0.0001 | 213.3 |
| 5 | 0.0503 | 19.92 | 0.29 | 211.9 | 6.1 | 0.7 | 0.1 | 0.0001 | 211.6 |
| 6 | 0.0503 | 19.97 | 0.29 | 210.8 | 6.1 | -0.4 | -0.1 | 0.0001 | 210.5 |
| 19 | 0.0503 | 19.94 | 0.29 | 211.4 | 6.1 | 0.2 | 0.0 | 0.0001 | 211.1 |
| -7 | 0.1502 | 57.53 | 0.76 | 217.4 | 5.4 | 3.3 | 0.6 | 0.0003 | 217.1 |
| 8 | 0.1502 | 58.02 | 0.76 | 213.9 | 5.4 | -0.2 | 0.0 | 0.0003 | 213.6 |
| 9 | 0.1502 | 58.04 | 0.76 | 213.8 | 5.4 | -0.3 | -0.1 | 0.0003 | 213.5 |
| -10 | 0.2999 | 111.51 | 1.41 | 217.3 | 4.8 | 2.6 | 0.5 | 0.0006 | 217.0 |
| -11 | 0.2999 | 112.63 | 1.41 | 213.4 | 4.8 | -1.3 | -0.3 | 0.0006 | 213.2 |
| 12 | 0.2999 | 112.25 | 1.41 | 214.8 | 4.8 | 0.0 | 0.0 | 0.0006 | 214.5 |
| -13 | 0.2999 | 112.78 | 1.41 | 212.9 | 4.8 | -1.8 | -0.4 | 0.0006 | 212.7 |
| 14 | 0.3002 | 112.34 | 1.41 | 214.8 | 4.8 | 0.1 | 0.0 | 0.0006 | 214.6 |
| 15 | 0.3002 | 112.31 | 1.41 | 214.9 | 4.8 | 0.2 | 0.0 | 0.0006 | 214.6 |
| 16 | 0.3002 | 112.34 | 1.41 | 214.8 | 4.8 | 0.1 | 0.0 | 0.0006 | 214.5 |
| 17 | 0.3002 | 112.41 | 1.41 | 214.6 | 4.8 | -0.2 | 0.0 | 0.0006 | 214.3 |

0.9 0.1

Yb100b

T(K) = 373.14 p(MPa) = 30.58 AV(cm3/molal**0.5)= 3.629

Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 972.10

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.178809E+03 0.315183E+01 1.8

-.125184E-02 0.809407E-03 64.7

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 3.69 st.w.dev.= 0.30

param. V0,B1,B0,C acid

0.792000E+02 -.230580E-03 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.177954E+03 -.104101E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 3.64

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| 10 | 0.0251 | 10.98 | 0.34 | 176.5 | 13.8 | -8.6 | -0.6 | 0.0012 | 172.1 |
| 11 | 0.0251 | 10.79 | 0.34 | 184.7 | 13.8 | -0.5 | 0.0 | 0.0012 | 179.9 |
| 12 | 0.0251 | 10.65 | 0.34 | 190.4 | 13.8 | 5.3 | 0.4 | 0.0012 | 185.4 |
| 5 | 0.0501 | 21.39 | 0.42 | 185.6 | 8.4 | -1.2 | -0.1 | 0.0024 | 180.7 |
| 8 | 0.0501 | 21.35 | 0.42 | 186.6 | 8.4 | -0.2 | 0.0 | 0.0024 | 181.7 |
| -9 | 0.0501 | 21.70 | 0.42 | 179.2 | 8.4 | -7.6 | -0.9 | 0.0024 | 174.6 |
| 3 | 0.1504 | 62.43 | 0.88 | 189.7 | 5.7 | 0.6 | 0.1 | 0.0068 | 185.0 |
| 4 | 0.1504 | 62.23 | 0.88 | 191.1 | 5.7 | 2.0 | 0.4 | 0.0068 | 186.3 |
| 7 | 0.1504 | 62.57 | 0.88 | 188.8 | 5.7 | -0.3 | -0.1 | 0.0068 | 184.1 |
| 1 | 0.3009 | 121.65 | 1.57 | 189.2 | 5.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0125 | 184.9 |
| -2 | 0.3009 | 122.89 | 1.57 | 185.1 | 5.0 | -4.1 | -0.8 | 0.0125 | 180.9 |
| 6 | 0.3009 | 121.89 | 1.57 | 188.4 | 5.0 | -0.8 | -0.2 | 0.0125 | 184.1 |
| | | | | | | | 3.7 | 0.3 | |

Yb100c

T(K)= 373.24 p(MPa)= 27.31 AV(cm3/molal**0.5)= 3.679

Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 970.61

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.218725E+03 0.191069E+01 0.9

-.995604E-03 0.514637E-03 51.7

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 1.73 st.w.dev.= 0.39

param. V0,B1,B0,C acid

0.792000E+02 -.230580E-03 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.218521E+03 -.948919E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 1.72

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| 1 | 0.0253 | 9.84 | 0.15 | 224.2 | 6.3 | -1.1 | -0.2 | 0.0001 | 223.6 |
| 2 | 0.0253 | 9.89 | 0.15 | 222.2 | 6.4 | -3.1 | -0.5 | 0.0001 | 221.6 |
| 3 | 0.0253 | 9.79 | 0.15 | 226.1 | 6.3 | 0.8 | 0.1 | 0.0001 | 225.5 |
| 4 | 0.0503 | 19.20 | 0.22 | 229.5 | 4.6 | 2.4 | 0.5 | 0.0001 | 229.2 |
| 5 | 0.0503 | 19.27 | 0.22 | 227.9 | 4.6 | 0.8 | 0.2 | 0.0001 | 227.6 |
| 6 | 0.0503 | 19.30 | 0.22 | 227.5 | 4.6 | 0.4 | 0.1 | 0.0001 | 227.2 |
| 7 | 0.1500 | 55.64 | 0.54 | 232.1 | 3.7 | 2.2 | 0.6 | 0.0003 | 231.8 |
| 8 | 0.1500 | 56.16 | 0.54 | 228.5 | 3.7 | -1.4 | -0.4 | 0.0003 | 228.2 |
| 9 | 0.1500 | 56.26 | 0.54 | 227.8 | 3.7 | -2.1 | -0.6 | 0.0003 | 227.5 |
| 10 | 0.1500 | 56.03 | 0.54 | 229.4 | 3.7 | -0.5 | -0.1 | 0.0003 | 229.1 |
| 11 | 0.3000 | 107.67 | 1.00 | 232.4 | 3.4 | 1.6 | 0.5 | 0.0005 | 232.1 |
| 12 | 0.3000 | 108.21 | 1.00 | 230.6 | 3.4 | -0.2 | -0.1 | 0.0005 | 230.3 |
| 13 | 0.3000 | 108.39 | 1.00 | 230.0 | 3.4 | -0.9 | -0.3 | 0.0005 | 229.7 |
| | | | | | | | 1.7 | 0.4 | |

Yb200a

T(K)= 473.45 p(MPa)= 2.72 AV(cm3/molal**0.5)= 14.968

Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 865.28

correlation equation Pitzer

```

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
0.146814E+03      0.538866E+01      3.7
-.221942E-02      0.912129E-03      41.1
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(cm3/mol)= 8.26      st.w.dev.= 0.14
param. V0,B1,B0,C acid
0.778000E+02      -.560410E-03      0.000000E+00      0.000000E+00
param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.142063E+03      -.130187E-02      0.000000E+00      0.000000E+00      7.63

```

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|-------|-------|--------|-------|
| -1 | 0.0250 | 11.33 | 1.64 | 112.5 | 84.6 | -61.5 | -0.7 | 0.0006 | 111.7 |
| -2 | 0.0250 | 11.02 | 1.64 | 128.5 | 84.7 | -45.6 | -0.5 | 0.0006 | 127.3 |
| 3 | 0.0250 | 10.55 | 1.64 | 153.6 | 84.7 | -20.5 | -0.2 | 0.0006 | 151.8 |
| 4 | 0.0500 | 19.73 | 1.67 | 188.0 | 42.8 | 6.0 | 0.1 | 0.0013 | 185.2 |
| 8 | 0.0500 | 20.05 | 1.67 | 179.4 | 42.8 | -2.6 | -0.1 | 0.0013 | 176.9 |
| -10 | 0.0500 | 19.50 | 1.67 | 193.9 | 42.8 | 11.9 | 0.3 | 0.0013 | 190.9 |
| 11 | 0.0500 | 19.93 | 1.67 | 182.5 | 42.8 | 0.5 | 0.0 | 0.0013 | 179.9 |
| 12 | 0.1499 | 57.55 | 1.91 | 193.3 | 16.0 | -2.5 | -0.2 | 0.0036 | 190.6 |
| 5 | 0.1501 | 56.98 | 1.91 | 198.8 | 16.0 | 3.0 | 0.2 | 0.0036 | 196.0 |
| 6 | 0.1501 | 57.34 | 1.91 | 195.8 | 16.0 | -0.1 | 0.0 | 0.0036 | 193.0 |
| 9 | 0.3000 | 109.98 | 2.40 | 203.2 | 9.8 | 0.3 | 0.0 | 0.0066 | 200.5 |
| 7 | 0.3002 | 110.23 | 2.40 | 202.5 | 9.8 | -0.4 | 0.0 | 0.0066 | 199.8 |
| | | | | | | 8.3 | 0.1 | | |

Yb200b

```

T(K)= 473.49 p(MPa)= 28.34 AV(cm3/molal**0.5)= 11.993
Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 883.23
correlation equation Pitzer
param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
0.150167E+03      0.286850E+01      1.9
-.195816E-02      0.522957E-03      26.7
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(cm3/mol)= 1.34      st.w.dev.= 0.11
param. V0,B1,B0,C acid
0.804000E+02      -.981960E-03      0.000000E+00      0.000000E+00
param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.150942E+03      -.209551E-02      0.000000E+00      0.000000E+00      1.23

```

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| -1 | 0.0250 | 10.17 | 0.41 | 180.9 | 20.1 | 9.0 | 0.4 | 0.0006 | 178.6 |
| 2 | 0.0250 | 10.30 | 0.41 | 174.1 | 20.1 | 2.2 | 0.1 | 0.0006 | 171.9 |
| -3 | 0.0500 | 19.95 | 0.52 | 188.7 | 12.8 | 10.5 | 0.8 | 0.0013 | 186.0 |
| 4 | 0.0500 | 20.38 | 0.52 | 177.8 | 12.8 | -0.4 | 0.0 | 0.0013 | 175.3 |
| -5 | 0.0500 | 20.07 | 0.52 | 185.8 | 12.8 | 7.7 | 0.6 | 0.0013 | 183.2 |
| 6 | 0.1501 | 59.00 | 1.13 | 187.9 | 9.0 | -0.9 | -0.1 | 0.0036 | 185.4 |
| 7 | 0.1501 | 58.83 | 1.12 | 189.3 | 9.0 | 0.4 | 0.0 | 0.0036 | 186.7 |
| 8 | 0.3002 | 113.41 | 1.98 | 194.7 | 7.7 | 0.9 | 0.1 | 0.0066 | 192.3 |
| 9 | 0.3002 | 113.80 | 1.98 | 193.1 | 7.7 | -0.7 | -0.1 | 0.0066 | 190.7 |
| | | | | | | 1.3 | 0.1 | | |

Yb250a**T(K)= 523.27 p(MPa)= 5.27** AV(cm3/molal**0.5)= 34.036

Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 800.36

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.446271E+02 0.859298E+01 19.3

-.871072E-02 0.161029E-02 18.5

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 5.57 st.w.dev.= 0.38

param. V0,B1,B0,C acid

0.620000E+02 -.111810E-02 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.479716E+02 -.938789E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 4.91

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|------|-------|--------|-------|
| 2 | 0.0242 | 10.47 | 0.63 | 104.5 | 38.5 | 1.3 | 0.0 | 0.0012 | 102.6 |
| 3 | 0.0242 | 10.35 | 0.63 | 112.1 | 38.5 | 8.9 | 0.2 | 0.0012 | 109.8 |
| 4 | 0.0242 | 10.39 | 0.63 | 109.4 | 38.5 | 6.2 | 0.2 | 0.0012 | 107.2 |
| 7 | 0.0484 | 20.45 | 0.68 | 118.1 | 20.4 | -0.4 | 0.0 | 0.0023 | 115.6 |
| 8 | 0.0484 | 20.49 | 0.68 | 116.9 | 20.4 | -1.6 | -0.1 | 0.0023 | 114.4 |
| 9 | 0.0484 | 20.33 | 0.68 | 122.0 | 20.4 | 3.5 | 0.2 | 0.0023 | 119.4 |
| 5 | 0.1448 | 58.00 | 0.99 | 144.6 | 9.6 | 5.1 | 0.5 | 0.0066 | 141.1 |
| 6 | 0.1448 | 59.23 | 0.99 | 132.0 | 9.6 | -7.5 | -0.8 | 0.0066 | 129.0 |
| 1 | 0.2888 | 114.46 | 1.52 | 140.8 | 7.1 | 0.6 | 0.1 | 0.0121 | 137.8 |
| | | | | | | 5.6 | 0.4 | | |

Yb250_remi**T(K)= 523.12 p(MPa)= 27.44** AV(cm3/molal**0.5)= 24.837

Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 823.35

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.949356E+02 0.605613E+01 6.4

-.527925E-02 0.987468E-03 18.7

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 4.75 st.w.dev.= 0.85

param. V0,B1,B0,C acid

0.684000E+02 -.617070E-03 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.989557E+02 -.599956E-02 0.000000E+00 0.000000E+00 3.72

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|-------|-------|--------|-------|
| 7 | 0.0240 | 13.42 | 0.39 | 140.3 | 7.9 | 2.1 | 0.3 | 0.0475 | 95.6 |
| 8 | 0.0240 | 13.30 | 0.39 | 147.8 | 7.9 | 9.5 | 1.2 | 0.0475 | 98.1 |
| -9 | 0.0240 | 13.70 | 0.39 | 122.9 | 7.9 | -15.3 | -1.9 | 0.0475 | 89.7 |
| 5 | 0.0475 | 22.66 | 0.39 | 153.1 | 5.9 | 3.2 | 0.5 | 0.0477 | 112.9 |
| 6 | 0.0475 | 22.66 | 0.39 | 153.0 | 5.9 | 3.2 | 0.5 | 0.0477 | 112.9 |
| 3 | 0.1425 | 58.98 | 0.41 | 166.0 | 3.0 | -2.0 | -0.7 | 0.0481 | 142.5 |
| 4 | 0.1425 | 59.17 | 0.41 | 164.2 | 3.0 | -3.8 | -1.3 | 0.0481 | 141.2 |
| 1 | 0.2853 | 110.91 | 0.50 | 173.2 | 2.0 | 0.3 | 0.2 | 0.0477 | 158.8 |
| 2 | 0.2853 | 110.81 | 0.50 | 173.7 | 2.0 | 0.8 | 0.4 | 0.0477 | 159.2 |
| | | | | | | 4.7 | 0.9 | | |

Yb300a**T(K)= 573.16 p(MPa)= 10.59** AV(cm3/molal**0.5)= 99.518

Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 716.66

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.121644E+03 0.205207E+02 16.9

-.320526E-01 0.110932E-01 34.6

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 19.90 st.w.dev.= 3.42

param. V0,B1,B0,C acid

0.740000E+01 -.240160E-02 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.123362E+03 -.299007E-01 0.000000E+00 0.000000E+00 18.94

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|-------|-------|--------|-------|
| 1 | 0.0238 | 14.36 | 0.21 | 56.1 | 5.5 | 13.5 | 2.4 | 0.0476 | 35.8 |
| 2 | 0.0238 | 14.28 | 0.21 | 62.9 | 5.5 | 20.3 | 3.7 | 0.0476 | 38.0 |
| 3 | 0.0238 | 14.30 | 0.21 | 60.7 | 5.5 | 18.1 | 3.3 | 0.0476 | 37.3 |
| 4 | 0.0238 | 14.38 | 0.21 | 54.7 | 5.5 | 12.1 | 2.2 | 0.0476 | 35.3 |
| 5 | 0.0480 | 24.08 | 0.27 | 67.9 | 5.4 | -13.8 | -2.6 | 0.0476 | 46.9 |
| 6 | 0.0480 | 24.07 | 0.27 | 68.2 | 5.4 | -13.6 | -2.5 | 0.0476 | 47.0 |
| 7 | 0.0480 | 24.37 | 0.27 | 56.6 | 5.4 | -25.1 | -4.7 | 0.0476 | 41.2 |
| 8 | 0.0480 | 24.09 | 0.27 | 67.7 | 5.4 | -14.1 | -2.6 | 0.0476 | 46.7 |
| -9 | 0.1466 | 12.36 | 0.79 | 749.3 | 8.3 | 630.1 | 75.8 | 0.0487 | 568.9 |
| -10 | 0.1466 | 12.97 | 0.79 | 740.7 | 8.3 | 621.5 | 74.9 | 0.0487 | 562.4 |
| 11 | 0.2864 | 113.19 | 2.00 | 108.6 | 10.3 | 22.5 | 2.2 | 0.0475 | 96.8 |
| | | | | | | 19.9 | 3.4 | | |

Yb300_remi**T(K)= 573.88 p(MPa)= 27.62** AV(cm3/molal**0.5)= 63.135

Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 745.91

correlation equation Pitzer

param. V0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.575107E+02 0.153234E+02 26.6

-.149176E-01 0.213272E-02 14.3

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(cm3/mol)= 17.19 st.w.dev.= 2.64

param. V0,B1,B0,C acid

0.342000E+02 -.104400E-02 0.000000E+00 0.000000E+00

param. V0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.481104E+02 -.164888E-01 0.000000E+00 0.000000E+00 15.65

| N.e. | m mol/kg | dro kg/m3 | erd | Vap | erVap cm3/mol | dVap | dVapw | molAc | Vapt |
|------|-------------|--------------|------|-------|------------------|-------|-------|--------|------|
| 9 | 0.0239 | 14.95 | 0.37 | 47.5 | 8.5 | -3.1 | -0.4 | 0.0530 | 46.8 |
| 10 | 0.0239 | 15.21 | 0.37 | 28.1 | 8.5 | -22.4 | -2.6 | 0.0530 | 40.8 |
| 11 | 0.0239 | 14.49 | 0.37 | 81.0 | 8.5 | 30.4 | 3.6 | 0.0530 | 57.2 |
| 12 | 0.0239 | 14.69 | 0.37 | 66.2 | 8.5 | 15.7 | 1.8 | 0.0530 | 52.6 |
| 13 | 0.0239 | 14.51 | 0.37 | 79.6 | 8.5 | 29.1 | 3.4 | 0.0530 | 56.8 |
| 6 | 0.0480 | 23.84 | 0.37 | 89.5 | 6.8 | 10.6 | 1.6 | 0.0479 | 67.8 |
| 7 | 0.0480 | 23.87 | 0.37 | 88.2 | 6.8 | 9.3 | 1.4 | 0.0479 | 67.1 |
| 8 | 0.0480 | 23.78 | 0.37 | 91.5 | 6.8 | 12.5 | 1.9 | 0.0479 | 68.8 |
| 4 | 0.1427 | 61.19 | 0.38 | 102.9 | 3.3 | -14.4 | -4.3 | 0.0476 | 88.7 |
| 5 | 0.1427 | 61.02 | 0.38 | 104.9 | 3.3 | -12.4 | -3.7 | 0.0476 | 90.2 |

| | | | | | | | | | |
|---|--------|--------|------|-------|-----|------|-----|--------|-------|
| 1 | 0.2853 | 113.93 | 0.39 | 120.8 | 1.9 | 2.2 | 1.2 | 0.0490 | 109.8 |
| 2 | 0.2853 | 114.30 | 0.39 | 118.7 | 1.9 | 0.1 | 0.1 | 0.0490 | 108.1 |
| 3 | 0.2853 | 114.08 | 0.39 | 119.9 | 1.9 | 1.3 | 0.7 | 0.0490 | 109.1 |
| | | | | | | 17.2 | 2.6 | | |

Annexes I.2: Corrélation de $\Delta\rho$ en fonction de la pression, de la molalité en acide triflique et de la molalité en triflate de lanthanide.

Tableau 1 :

(a)

| mLaT3 (en mol.kg ⁻¹) | mHT (en mol.kg ⁻¹) | $\Delta\rho$ (en kg.m ⁻³) | P (en MPa) |
|-------------------------------------|-----------------------------------|--|---------------|
| 0,0250 | 0,0050 | 10,1535 | 0,1 |
| 0,0249 | 0,0104 | 10,5068 | 0,1 |
| 0,0250 | 0,0301 | 11,9897 | 0,1 |
| 0,0250 | 0,0502 | 13,4606 | 0,1 |
| 0,0250 | 0,0721 | 15,0564 | 0,1 |
| 0,0250 | 0,0898 | 16,3315 | 0,1 |
| 0,1499 | 0,0052 | 57,3880 | 0,1 |
| 0,1495 | 0,0100 | 57,4838 | 0,1 |
| 0,1499 | 0,0314 | 59,1364 | 0,1 |
| 0,1502 | 0,0522 | 60,6771 | 0,1 |
| 0,1499 | 0,0701 | 61,7747 | 0,1 |
| 0,0250 | 0,0050 | 9,7679 | 28,0 |
| 0,0249 | 0,0104 | 10,1157 | 28,0 |
| 0,0250 | 0,0301 | 11,5025 | 28,0 |
| 0,0250 | 0,0502 | 12,9028 | 28,0 |
| 0,0250 | 0,0721 | 14,4863 | 28,0 |
| 0,0250 | 0,0898 | 15,8891 | 28,0 |
| 0,1499 | 0,0052 | 54,6713 | 28,0 |
| 0,1495 | 0,0100 | 55,1214 | 28,0 |
| 0,1499 | 0,0314 | 57,9357 | 28,0 |
| 0,1502 | 0,0522 | 60,4741 | 28,0 |
| 0,1499 | 0,0701 | 60,1936 | 28,0 |

(b)

| mYbT3 (en mol.kg ⁻¹) | mHT (en mol.kg ⁻¹) | $\Delta\rho$ (en kg.m ⁻³) | P (en MPa) |
|-------------------------------------|-----------------------------------|--|---------------|
| 0,0253 | 0,0050 | 10,9057 | 0,1 |
| 0,0250 | 0,0126 | 11,3561 | 0,1 |
| 0,0245 | 0,0296 | 12,6448 | 0,1 |
| 0,0251 | 0,0506 | 14,1580 | 0,1 |
| 0,0251 | 0,0704 | 15,5892 | 0,1 |
| 0,0251 | 0,0903 | 17,0563 | 0,1 |
| 0,1496 | 0,0056 | 61,0179 | 0,1 |
| 0,1501 | 0,0100 | 61,4922 | 0,1 |
| 0,1499 | 0,0296 | 62,7501 | 0,1 |
| 0,1498 | 0,0500 | 64,0764 | 0,1 |
| 0,1500 | 0,0700 | 65,4956 | 0,1 |
| 0,0253 | 0,0050 | 10,2194 | 30,0 |
| 0,0250 | 0,0126 | 10,6618 | 30,0 |
| 0,0245 | 0,0296 | 11,6153 | 30,0 |
| 0,0251 | 0,0506 | 13,1690 | 30,0 |
| 0,0251 | 0,0704 | 14,3515 | 30,0 |
| 0,0251 | 0,0903 | 16,4749 | 30,0 |
| 0,3009 | 0,0125 | 127,1365 | 30,5 |
| 0,3009 | 0,0125 | 127,7940 | 30,5 |
| 0,3009 | 0,0125 | 127,2063 | 30,2 |

(c)

| mNdT3 (en mol.kg ⁻¹) | mHT (en mol.kg ⁻¹) | $\Delta\rho$ (en kg.m ⁻³) | P (en MPa) |
|-------------------------------------|-----------------------------------|--|---------------|
| 0,0249 | 0,0102 | 10,6108 | 0,1 |
| 0,0249 | 0,0503 | 13,5981 | 0,1 |
| 0,0251 | 0,0710 | 15,1672 | 0,1 |
| 0,1499 | 0,0098 | 58,3167 | 0,1 |
| 0,1501 | 0,0512 | 61,1393 | 0,1 |
| 0,1499 | 0,0707 | 62,4748 | 0,1 |

(d)

| mGdT3 (en mol.kg ⁻¹) | mHT (en mol.kg ⁻¹) | $\Delta\rho$ (en kg.m ⁻³) | P (en MPa) |
|-------------------------------------|-----------------------------------|--|---------------|
| 0,0249 | 0,0104 | 10,9816 | 0,1 |
| 0,0249 | 0,0304 | 12,5070 | 0,1 |
| 0,0251 | 0,0519 | 14,1451 | 0,1 |
| 0,0249 | 0,0699 | 15,4424 | 0,1 |
| 0,1499 | 0,0100 | 60,3745 | 0,1 |
| 0,1500 | 0,0301 | 61,7812 | 0,1 |
| 0,1500 | 0,0506 | 63,2015 | 0,1 |
| 0,1501 | 0,0702 | 64,6598 | 0,1 |

Tableau 2 : Mesures expérimentales utilisées pour la corrélation de $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

| | Solution | mLaT3 (en mol.kg ⁻¹) | mHT (en mol.kg ⁻¹) | $\Delta\rho$ (en kg.m ⁻³) | P (en MPa) |
|------------|----------|-------------------------------------|-----------------------------------|--|---------------|
| Densimètre | | 0,0250 | 0,0050 | 10,1535 | 0,1 |
| | | 0,0249 | 0,0104 | 10,5068 | 0,1 |
| | | 0,0250 | 0,0301 | 11,9897 | 0,1 |
| | | 0,0250 | 0,0502 | 13,4606 | 0,1 |
| | | 0,0250 | 0,0721 | 15,0564 | 0,1 |
| | | 0,0250 | 0,0898 | 16,3315 | 0,1 |
| | | 0,1499 | 0,0052 | 57,3880 | 0,1 |
| | | 0,1495 | 0,0100 | 57,4838 | 0,1 |
| | | 0,1499 | 0,0314 | 59,1364 | 0,1 |
| | | 0,1502 | 0,0522 | 60,6771 | 0,1 |
| | | 0,1499 | 0,0701 | 61,7747 | 0,1 |
| | 1a | 0,3023 | 0,0442 | 114,0790 | 0,1 |
| | 1b | 0,1564 | 0,0242 | 60,9810 | 0,1 |
| | 1c | 0,0507 | 0,0140 | 20,8240 | 0,1 |
| | 1d | 0,0253 | 0,0070 | 10,4460 | 0,1 |
| PICKER | L4c | 0,0499 | 0,0005 | 19,5403 | 0,1 |
| | L4d | 0,0249 | 0,0002 | 9,8089 | 0,1 |
| | L4e | 0,0147 | 0,0001 | 5,8264 | 0,1 |
| | L4f | 0,0097 | 0,0001 | 3,8371 | 0,1 |
| | L4g | 0,0056 | 0,0001 | 2,2005 | 0,1 |
| Densimètre | 1a | 0,3023 | 0,0442 | 114,3234 | 31,1 |
| | 1b | 0,1564 | 0,0242 | 61,1298 | 31,0 |
| | 1c | 0,0507 | 0,0140 | 20,9750 | 31,1 |
| | 1d | 0,0253 | 0,0070 | 10,5374 | 31,1 |
| | | 0,0250 | 0,0050 | 9,7679 | 28,0 |
| | | 0,0249 | 0,0104 | 10,1157 | 28,0 |
| | | 0,0250 | 0,0301 | 11,5025 | 28,0 |
| | | 0,0250 | 0,0502 | 12,9028 | 28,0 |
| HT / HP | | 0,0250 | 0,0721 | 14,4863 | 28,0 |
| | | 0,0250 | 0,0898 | 15,8891 | 28,0 |
| | | 0,1499 | 0,0052 | 54,6713 | 28,0 |
| | | 0,1495 | 0,0100 | 55,1214 | 28,0 |
| | | 0,1499 | 0,0314 | 57,9357 | 28,0 |
| | | 0,1502 | 0,0522 | 60,4741 | 28,0 |
| | | 0,1499 | 0,0701 | 60,1936 | 28,0 |
| | | | | | |

Tableau 3 : Mesures expérimentales utilisées pour la corrélation de $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

| | Solution | mYbT3 (en mol.kg ⁻¹) | mHT (en mol.kg ⁻¹) | $\Delta\rho$ (en kg.m ⁻³) | P (en MPa) |
|------------|----------|-------------------------------------|-----------------------------------|--|---------------|
| Densimètre | Y4c | 0,0499 | 0,0007 | 21,4563 | 0,1 |
| | Y4e | 0,0148 | 0,0002 | 6,4512 | 0,1 |
| | Y4f | 0,0101 | 0,0001 | 4,4038 | 0,1 |
| | Y4g | 0,0050 | 0,0001 | 2,1814 | 0,1 |
| | | 0,0253 | 0,0050 | 10,9057 | 0,1 |
| | | 0,0250 | 0,0126 | 11,3561 | 0,1 |
| | | 0,0245 | 0,0296 | 12,6448 | 0,1 |
| | | 0,0251 | 0,0506 | 14,1580 | 0,1 |
| | | 0,0251 | 0,0704 | 15,5892 | 0,1 |
| | | 0,0251 | 0,0903 | 17,0563 | 0,1 |
| | | 0,1496 | 0,0056 | 61,0179 | 0,1 |
| | | 0,1501 | 0,0100 | 61,4922 | 0,1 |
| | | 0,1499 | 0,0296 | 62,7501 | 0,1 |
| | | 0,1498 | 0,0500 | 64,0764 | 0,1 |
| | | 0,1500 | 0,0700 | 65,4956 | 0,1 |
| Densimètre | | 0,3009 | 0,0125 | 127,2617 | 0,1 |
| | | 0,1504 | 0,0068 | 65,2346 | 0,1 |
| | | 0,0501 | 0,0024 | 22,2038 | 0,1 |
| | | 0,0251 | 0,0012 | 11,1621 | 0,1 |
| | | 0,0253 | 0,0050 | 10,2194 | 30,0 |
| | | 0,0250 | 0,0126 | 10,6618 | 30,0 |
| | | 0,0245 | 0,0296 | 11,6153 | 30,0 |
| | | 0,0251 | 0,0506 | 13,1690 | 30,0 |
| | | 0,0251 | 0,0704 | 14,3515 | 30,0 |
| | | 0,0251 | 0,0903 | 16,4749 | 30,0 |
| | | 0,3009 | 0,0125 | 127,1365 | 30,5 |
| | | 0,3009 | 0,0125 | 127,7940 | 30,5 |
| | | 0,3009 | 0,0125 | 127,2063 | 30,2 |
| | | 0,3009 | 0,0125 | 127,3060 | 30,4 |
| | | 0,1504 | 0,0068 | 65,2562 | 30,3 |
| | | 0,0501 | 0,0024 | 22,3003 | 30,3 |
| | | 0,0251 | 0,0012 | 11,1948 | 30,4 |

Tableau 4 : Mesures expérimentales utilisées pour la corrélation de $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

| | Solution | mNdT3 (en mol.kg ⁻¹) | mHT (en mol.kg ⁻¹) | $\Delta\rho$ (en kg.m ⁻³) | P (en MPa) |
|------------|----------|-------------------------------------|-----------------------------------|--|---------------|
| Densimètre | | 0,0249 | 0,0102 | 10,6108 | 0,1 |
| | | 0,0249 | 0,0503 | 13,5981 | 0,1 |
| | | 0,0251 | 0,0710 | 15,1672 | 0,1 |
| | | 0,1499 | 0,0098 | 58,3167 | 0,1 |
| | | 0,1501 | 0,0512 | 61,1393 | 0,1 |
| | | 0,1499 | 0,0707 | 62,4748 | 0,1 |
| | N6c_3 | 0,0505 | 0,0012 | 20,0860 | 0,1 |
| | N6d_2 | 0,0252 | 0,0006 | 10,1060 | 0,1 |
| | N6e | 0,0148 | 0,0004 | 5,9300 | 0,1 |
| | n6f | 0,0103 | 0,0003 | 4,1510 | 0,1 |
| | n6g | 0,0053 | 0,0001 | 2,1580 | 0,1 |
| HT / HP | 2a | 0,3010 | 0,0343 | 119,9544 | 0,1 |
| | 2b | 0,1507 | 0,0185 | 61,1424 | 0,1 |
| | 2c | 0,0502 | 0,0065 | 20,7620 | 0,1 |
| | 2d | 0,0252 | 0,0033 | 10,5110 | 0,1 |
| | 2a | 0,3010 | 0,0343 | 120,0669 | 30,3 |
| | 2b | 0,1507 | 0,0185 | 61,1898 | 30,3 |
| | 2a | 0,3010 | 0,0343 | 120,0669 | 30,3 |
| | 2b | 0,1507 | 0,0185 | 61,1898 | 30,3 |
| | 2c | 0,0502 | 0,0065 | 20,8716 | 30,3 |
| | 2d | 0,0252 | 0,0033 | 10,5833 | 30,3 |

Tableau 3 : Mesures expérimentales utilisées pour la corrélation de $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

| | Solution | mGdT3 (en mol.kg ⁻¹) | mHT (en mol.kg ⁻¹) | $\Delta\rho$ (en kg.m ⁻³) | P (en MPa) |
|------------|----------|-------------------------------------|-----------------------------------|--|---------------|
| Densimètre | | 0,0249 | 0,0104 | 10,9816 | 0,1 |
| | | 0,0249 | 0,0304 | 12,5070 | 0,1 |
| | | 0,0251 | 0,0519 | 14,1451 | 0,1 |
| | | 0,0249 | 0,0699 | 15,4424 | 0,1 |
| | | 0,1499 | 0,0100 | 60,3745 | 0,1 |
| | | 0,1500 | 0,0301 | 61,7812 | 0,1 |
| | | 0,1500 | 0,0506 | 63,2015 | 0,1 |
| | | 0,1501 | 0,0702 | 64,6598 | 0,1 |
| | G5c | 0,0497 | 0,0010 | 20,4607 | 0,1 |
| | G5d | 0,0248 | 0,0005 | 10,2749 | 0,1 |
| | G5e | 0,0139 | 0,0003 | 5,7479 | 0,1 |
| | G5f | 0,0103 | 0,0002 | 4,3021 | 0,1 |
| | G5g | 0,0049 | 0,0001 | 2,0662 | 0,1 |
| HT / HP | 3e | 0,3141 | 0,0020 | 122,4636 | 0,1 |
| | 3b | 0,1538 | 0,0006 | 61,9253 | 0,1 |
| | 3c | 0,0508 | 0,0008 | 21,0559 | 0,1 |
| | 3d | 0,0254 | 0,0004 | 10,6232 | 0,1 |
| | 3e | 0,3141 | 0,0020 | 122,4293 | 30,2 |
| | 3b | 0,1538 | 0,0006 | 62,0571 | 30,3 |
| | 3d | 0,0254 | 0,0004 | 10,6510 | 30,4 |
| | 3c | 0,0508 | 0,0008 | 21,1491 | 30,3 |

Annexes I.3: Propriétés calorimétriques des solutions d'acide triflique, de triflate de sodium et de triflates de lanthanides

Chaque fichier est composé de la manière suivante :

- ✓ En entête : nom de l'expérience, température (en Kelvins), pression (en MPa), pente de Debye-Hückel notée ACp , masse molaire notée Ms (en g.mol^{-1}) et la densité de l'eau notée dw en kg.m^{-3} .
- ✓ Corrélation de l'équation de Pitzer : capacité calorifique standard noté $Cp0$ avec son erreur suivie de son erreur en pourcentage. En-dessous, les valeurs respectives des paramètres $B0$, $B1$ et C avec leurs erreurs absolues et leurs erreurs en pourcentage. Nous avons aussi la déviation standard notée $st.dev.$ et la déviation standard pondérée notée $st.w.dev.$
- ✓ Corrélation sans pondération des erreurs : valeurs des paramètres $Cp0$, $B1$, $B0$ et C si l'on ne pondère pas.
- ✓ Tableau à huit colonnes : (1) numéro de l'expérience. Le signe « - » devant le numéro de l'expérience indique que cette dernière a été écartée lors de la corrélation. (2) molalité de la solution. (3) différence de capacité calorifique mesurée par rapport à l'eau notée dCp . (4) erreur sur dCp . (5) capacité calorifique molaire apparente calculé noté $Cpap$. (6) erreur sur la capacité calorifique molaire apparente notée $erCpap$. (7) et (8).
- ✓ Pour les électrolytes asymétriques (3:1), le tableau compte deux colonnes de plus : (9) molalité en acide triflique notée mAc . (10) capacité calorifique apparente de mélange ou ternaire noté $Cpapt$ (cf. texte pour explication).

I.3.1. Acide triflique

HT50a

T(K) = 322.70 p(MPa) = 1.90 ACp(J/K/molal**0.5)= 39.71

Ms(g/mol)= 150.08 dw(kg/m3)= 989.01

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.183315E+03 0.259658E+01 1.4

0.312225E-04 0.459024E-05 14.7

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 1.78 st.w.dev.= 0.18

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.182661E+03 0.300640E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 1.74

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|------|-------------------|-------|--------|
|------|-------------|---------------|------|------|-------------------|-------|--------|

| | | | | | | | |
|---|--------|---------|------|-------|------|------|------|
| 8 | 0.0500 | -21.77 | 0.99 | 188.0 | 20.0 | -0.5 | 0.0 |
| 6 | 0.1000 | -43.56 | 1.05 | 184.4 | 10.7 | -4.1 | -0.4 |
| 7 | 0.1000 | -42.98 | 1.05 | 190.3 | 10.7 | 1.7 | 0.2 |
| 4 | 0.2000 | -85.37 | 1.26 | 186.9 | 6.5 | 0.2 | 0.0 |
| 5 | 0.2000 | -85.35 | 1.26 | 187.0 | 6.5 | 0.3 | 0.0 |
| 9 | 0.2000 | -85.23 | 1.25 | 187.6 | 6.5 | 0.9 | 0.1 |
| 1 | 0.3999 | -168.64 | 1.84 | 179.5 | 4.9 | -0.8 | -0.2 |
| 2 | 0.3999 | -168.27 | 1.83 | 180.5 | 4.9 | 0.1 | 0.0 |
| 3 | 0.3999 | -168.17 | 1.83 | 180.8 | 4.9 | 0.4 | 0.1 |

1.8 0.2

HT50b

T(K) = 322.85 p(MPa) = 28.10 ACp(J/K/molal**0.5)= 37.26

Ms(g/mol)= 150.08 dw(kg/m3)= 1000.02

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.192236E+03 0.173709E+01 0.9

0.338849E-04 0.316671E-05 9.3

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 1.61 st.w.dev.= 0.20

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.192098E+03 0.335744E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 1.60

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|------|-------------------|-------|--------|
|------|-------------|---------------|------|------|-------------------|-------|--------|

| | | | | | | | |
|----|--------|---------|------|-------|------|-------|------|
| 4 | 0.0250 | -10.58 | 0.53 | 193.6 | 21.3 | -2.6 | -0.1 |
| -5 | 0.0250 | -10.84 | 0.53 | 183.2 | 21.3 | -13.0 | -0.6 |
| -1 | 0.0500 | -21.15 | 0.54 | 192.2 | 10.9 | -4.5 | -0.4 |
| 2 | 0.0500 | -20.79 | 0.54 | 199.3 | 10.9 | 2.6 | 0.2 |
| -3 | 0.0500 | -20.73 | 0.54 | 200.5 | 10.9 | 3.9 | 0.4 |
| 6 | 0.1000 | -41.52 | 0.57 | 196.8 | 5.8 | 0.5 | 0.1 |
| 7 | 0.1000 | -41.63 | 0.57 | 195.7 | 5.8 | -0.6 | -0.1 |
| 8 | 0.2000 | -82.36 | 0.69 | 194.1 | 3.6 | 0.3 | 0.1 |
| 9 | 0.2000 | -82.52 | 0.69 | 193.3 | 3.6 | -0.6 | -0.2 |
| 10 | 0.3999 | -162.72 | 1.03 | 187.0 | 2.7 | 0.7 | 0.2 |
| 11 | 0.3999 | -163.20 | 1.04 | 185.7 | 2.7 | -0.6 | -0.2 |

1.6 0.2

HT100a

T(K)= 374.08 p(MPa)= 1.37 ACp(J/K/molal**0.5)= 60.56

Ms(g/mol)= 150.08 dw(kg/m3)= 958.29

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.161678E+03 0.288929E+01 1.8

0.250972E-04 0.464041E-05 18.5

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 3.42 st.w.dev.= 0.42

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.164263E+03 0.288341E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 2.91

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|
| -1 | 0.0251 | -11.36 | 0.46 | 178.2 | 18.4 | 9.2 | 0.5 |
| 2 | 0.0251 | -11.44 | 0.46 | 175.1 | 18.4 | 6.1 | 0.3 |
| -3 | 0.0251 | -11.39 | 0.46 | 177.3 | 18.4 | 8.3 | 0.5 |
| 4 | 0.0502 | -22.81 | 0.51 | 174.8 | 10.1 | 4.0 | 0.4 |
| 5 | 0.0502 | -22.73 | 0.50 | 176.3 | 10.1 | 5.6 | 0.6 |
| 6 | 0.0502 | -22.87 | 0.51 | 173.5 | 10.1 | 2.7 | 0.3 |
| 16 | 0.0502 | -22.80 | 0.51 | 174.9 | 10.1 | 4.1 | 0.4 |
| 17 | 0.0502 | -22.92 | 0.51 | 172.5 | 10.1 | 1.8 | 0.2 |
| 7 | 0.1004 | -45.47 | 0.65 | 172.9 | 6.6 | 0.8 | 0.1 |
| 8 | 0.1004 | -45.59 | 0.65 | 171.6 | 6.6 | -0.4 | -0.1 |
| 9 | 0.1004 | -45.59 | 0.65 | 171.7 | 6.6 | -0.4 | -0.1 |
| 10 | 0.2007 | -90.46 | 1.05 | 168.3 | 5.4 | -3.4 | -0.6 |
| 11 | 0.2007 | -90.42 | 1.04 | 168.5 | 5.4 | -3.2 | -0.6 |
| 12 | 0.2007 | -90.45 | 1.05 | 168.3 | 5.4 | -3.3 | -0.6 |
| 13 | 0.4014 | -175.52 | 1.86 | 169.0 | 4.9 | 2.2 | 0.4 |
| 14 | 0.4014 | -176.29 | 1.87 | 167.0 | 4.9 | 0.2 | 0.0 |
| 15 | 0.4014 | -175.90 | 1.87 | 168.0 | 4.9 | 1.2 | 0.2 |
| | | | | | | 3.4 | 0.4 |

HT100b

T(K)= 374.22 p(MPa)= 28.35 ACp(J/K/molal**0.5)= 54.95

Ms(g/mol)= 150.08 dw(kg/m3)= 970.39

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.169541E+03 0.579024E+01 3.4

0.186935E-04 0.749440E-05 40.1

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 5.71 st.w.dev.= 0.37

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.173515E+03 0.245222E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 5.13

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|
| -1 | 0.0250 | -10.32 | 1.29 | 209.5 | 51.9 | 33.1 | 0.6 |
| -2 | 0.0250 | -10.03 | 1.29 | 221.1 | 51.9 | 44.7 | 0.9 |
| -12 | 0.0250 | -11.67 | 1.29 | 155.6 | 51.9 | -20.8 | -0.4 |
| -13 | 0.0250 | -11.44 | 1.29 | 164.8 | 51.9 | -11.6 | -0.2 |
| 3 | 0.0500 | -21.43 | 1.29 | 192.1 | 26.1 | 13.9 | 0.5 |
| 4 | 0.0500 | -22.09 | 1.30 | 178.9 | 26.1 | 0.7 | 0.0 |
| 5 | 0.1000 | -43.60 | 1.31 | 181.4 | 13.3 | 1.5 | 0.1 |

| | | | | | | | |
|----|--------|---------|------|-------|------|------|---------|
| 6 | 0.1000 | -43.94 | 1.31 | 178.0 | 13.3 | -1.9 | -0.1 |
| 7 | 0.2000 | -85.39 | 1.37 | 184.2 | 7.0 | 3.7 | 0.5 |
| 8 | 0.2000 | -86.74 | 1.37 | 177.3 | 7.1 | -3.2 | -0.5 |
| 9 | 0.2000 | -86.55 | 1.37 | 178.3 | 7.1 | -2.3 | -0.3 |
| 10 | 0.3999 | -168.44 | 1.58 | 177.5 | 4.2 | -0.5 | -0.1 |
| 11 | 0.3999 | -167.99 | 1.58 | 178.7 | 4.2 | 0.7 | 0.2 |
| | | | | | | | 5.7 0.4 |

HT150a

T(K) = 423.98 p(MPa) = 10.48 ACp(J/K/molal**0.5)= 94.24
 Ms(g/mol)= 150.08 dw(kg/m3)= 921.86
 correlation equation Pitzer
 param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
 0.113484E+03 0.510925E+01 4.5
 0.180931E-04 0.561404E-05 31.0
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 st.dev.(J/K/mol)= 2.31 st.w.dev.= 0.27
 param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
 0.112784E+03 0.171595E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 2.25

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|---------|
| 1 | 0.0250 | -12.89 | 0.99 | 124.4 | 39.9 | -1.4 | 0.0 |
| -2 | 0.0250 | -13.20 | 0.99 | 111.8 | 39.9 | -14.0 | -0.4 |
| 11 | 0.0250 | -12.93 | 0.99 | 122.9 | 39.9 | -2.8 | -0.1 |
| 3 | 0.0500 | -25.40 | 1.00 | 130.2 | 20.2 | 0.7 | 0.0 |
| -4 | 0.0500 | -25.58 | 1.00 | 126.4 | 20.2 | -3.0 | -0.1 |
| -5 | 0.1000 | -50.42 | 1.04 | 130.1 | 10.5 | -3.2 | -0.3 |
| 6 | 0.1000 | -49.88 | 1.04 | 135.7 | 10.5 | 2.3 | 0.2 |
| 7 | 0.2000 | -97.83 | 1.17 | 138.1 | 6.0 | 1.7 | 0.3 |
| 8 | 0.2000 | -98.71 | 1.17 | 133.6 | 6.0 | -2.8 | -0.5 |
| 9 | 0.3999 | -190.74 | 1.55 | 136.4 | 4.1 | 0.2 | 0.0 |
| -10 | 0.3999 | -193.05 | 1.57 | 130.2 | 4.2 | -6.0 | -1.4 |
| | | | | | | | 2.3 0.3 |

HT150b

T(K) = 424.00 p(MPa) = 28.62 ACp(J/K/molal**0.5)= 85.17
 Ms(g/mol)= 150.08 dw(kg/m3)= 931.44
 correlation equation Pitzer
 param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
 0.131935E+03 0.808437E+01 6.1
 0.225201E-04 0.820148E-05 36.4
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 st.dev.(J/K/mol)= 11.60 st.w.dev.= 0.57
 param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
 0.125386E+03 0.151963E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 10.55

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|
| 1 | 0.0250 | -12.72 | 1.17 | 123.5 | 46.8 | -19.1 | -0.4 |
| 2 | 0.0250 | -11.95 | 1.17 | 154.6 | 46.8 | 12.0 | 0.3 |
| -11 | 0.0250 | -13.78 | 1.17 | 81.0 | 46.8 | -61.5 | -1.3 |
| 3 | 0.0500 | -25.25 | 1.17 | 125.5 | 23.6 | -19.9 | -0.8 |

| | | | | | | | |
|-----|--------|---------|------|-------|------|-------|------|
| 4 | 0.0500 | -24.76 | 1.17 | 135.5 | 23.6 | -9.9 | -0.4 |
| -12 | 0.0500 | -25.83 | 1.17 | 114.0 | 23.6 | -31.5 | -1.3 |
| 5 | 0.1000 | -48.42 | 1.20 | 142.9 | 12.2 | -5.2 | -0.4 |
| 6 | 0.1000 | -47.00 | 1.19 | 157.4 | 12.1 | 9.3 | 0.8 |
| 13 | 0.1000 | -48.73 | 1.20 | 139.8 | 12.2 | -8.3 | -0.7 |
| 7 | 0.2000 | -93.85 | 1.29 | 151.0 | 6.7 | 2.0 | 0.3 |
| 8 | 0.2000 | -93.44 | 1.29 | 153.1 | 6.6 | 4.2 | 0.6 |
| 9 | 0.3999 | -184.45 | 1.61 | 145.4 | 4.3 | 0.4 | 0.1 |
| 10 | 0.3999 | -185.11 | 1.62 | 143.7 | 4.3 | -1.4 | -0.3 |

11.6 0.6

HT200a

T(K)= 473.29 p(MPa)= 2.90 ACp(J/K/molal**0.5)= 185.64

Ms(g/mol)= 150.08 dw(kg/m3)= 865.61

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.433891E+01 0.181995E+01 41.9

0.193811E-04 0.200488E-05 10.3

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 2.06 st.w.dev.= 0.26

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.438264E+01 0.194363E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 2.06

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|------|-------------------|-------|--------|
|------|-------------|---------------|------|------|-------------------|-------|--------|

| | | | | | | | |
|-----|--------|---------|------|------|------|------|------|
| -1 | 0.0250 | -15.79 | 0.51 | 39.1 | 20.3 | 9.7 | 0.5 |
| 2 | 0.0250 | -15.99 | 0.51 | 30.8 | 20.4 | 1.4 | 0.1 |
| -3 | 0.0250 | -15.82 | 0.51 | 37.8 | 20.3 | 8.4 | 0.4 |
| -15 | 0.0250 | -16.26 | 0.51 | 20.3 | 20.4 | -9.1 | -0.4 |
| -19 | 0.0250 | -16.27 | 0.51 | 19.9 | 20.4 | -9.5 | -0.5 |
| 4 | 0.0500 | -31.38 | 0.55 | 40.7 | 11.1 | 3.2 | 0.3 |
| -5 | 0.0500 | -31.14 | 0.55 | 45.4 | 11.0 | 7.9 | 0.7 |
| 16 | 0.0500 | -31.65 | 0.55 | 35.2 | 11.1 | -2.3 | -0.2 |
| 17 | 0.0500 | -31.60 | 0.55 | 36.3 | 11.1 | -1.2 | -0.1 |
| 20 | 0.0500 | -31.63 | 0.55 | 35.7 | 11.1 | -1.8 | -0.2 |
| 6 | 0.1000 | -62.08 | 0.69 | 42.8 | 7.0 | -4.0 | -0.6 |
| 7 | 0.1000 | -61.67 | 0.69 | 47.0 | 7.0 | 0.2 | 0.0 |
| 8 | 0.1000 | -61.54 | 0.69 | 48.4 | 7.0 | 1.5 | 0.2 |
| 9 | 0.1000 | -61.39 | 0.69 | 49.9 | 7.0 | 3.0 | 0.4 |
| 18 | 0.1000 | -61.56 | 0.69 | 48.1 | 7.0 | 1.2 | 0.2 |
| 10 | 0.2000 | -119.79 | 1.04 | 56.0 | 5.4 | -0.3 | -0.1 |
| 11 | 0.2000 | -119.53 | 1.04 | 57.3 | 5.4 | 1.0 | 0.2 |
| 12 | 0.2000 | -120.04 | 1.05 | 54.7 | 5.4 | -1.6 | -0.3 |
| 13 | 0.3999 | -230.15 | 1.78 | 62.9 | 4.7 | 0.1 | 0.0 |
| 14 | 0.3999 | -230.14 | 1.78 | 62.9 | 4.7 | 0.1 | 0.0 |

2.1 0.3

HT200b

T(K)= 473.21 p(MPa)= 28.67 ACp(J/K/molal**0.5)= 144.68

Ms(g/mol)= 150.08 dw(kg/m3)= 883.74

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.255181E+02 0.663359E+01 26.0

0.446403E-05 0.621529E-05 139.2

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

```

0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(J/K/mol)=  3.76      st.w.dev.=  0.61
param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.278966E+02  0.666163E-05  0.000000E+00  0.000000E+00      3.49

```

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|---------|
| -1 | 0.0250 | -17.37 | 0.53 | -43.4 | 21.1 | -89.4 | -4.2 |
| -2 | 0.0250 | -16.77 | 0.52 | -19.4 | 21.0 | -65.4 | -3.1 |
| -17 | 0.0250 | -17.44 | 0.53 | -46.1 | 21.1 | -92.1 | -4.4 |
| -18 | 0.0250 | -16.93 | 0.52 | -25.8 | 21.1 | -71.8 | -3.4 |
| -3 | 0.0500 | -31.25 | 0.56 | 24.4 | 11.3 | -29.0 | -2.6 |
| 4 | 0.0500 | -29.62 | 0.55 | 57.3 | 11.2 | 3.9 | 0.4 |
| -5 | 0.0500 | -28.81 | 0.55 | 73.5 | 11.1 | 20.1 | 1.8 |
| -15 | 0.0500 | -30.94 | 0.56 | 30.6 | 11.3 | -22.8 | -2.0 |
| -16 | 0.0500 | -31.27 | 0.56 | 24.0 | 11.3 | -29.4 | -2.6 |
| 6 | 0.1000 | -58.10 | 0.67 | 64.3 | 6.8 | 1.6 | 0.2 |
| -7 | 0.1000 | -57.18 | 0.66 | 73.7 | 6.7 | 11.0 | 1.6 |
| 8 | 0.1000 | -57.69 | 0.67 | 68.5 | 6.8 | 5.9 | 0.9 |
| 9 | 0.2000 | -113.22 | 0.99 | 70.9 | 5.1 | -3.1 | -0.6 |
| 10 | 0.2000 | -113.45 | 0.99 | 69.8 | 5.1 | -4.2 | -0.8 |
| 11 | 0.2000 | -112.72 | 0.98 | 73.5 | 5.1 | -0.5 | -0.1 |
| 12 | 0.3999 | -213.12 | 1.59 | 89.1 | 4.2 | 2.2 | 0.5 |
| 13 | 0.3999 | -214.06 | 1.60 | 86.6 | 4.3 | -0.3 | -0.1 |
| -14 | 0.3999 | -213.81 | 1.60 | 87.3 | 4.2 | 0.3 | 0.1 |
| | | | | | | | 3.8 0.6 |

HT250a

```

T(K)= 524.19 p(MPa)= 10.49 ACp(J/K/molal**0.5)= 396.74
Ms(g/mol)= 150.08 dw(kg/m3)= 804.83
correlation equation Pitzer
param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
-.234967E+03      0.506184E+01      2.2
0.145940E-04      0.371388E-05      25.4
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(J/K/mol)=  3.75      st.w.dev.=  0.21
param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
-.235665E+03  0.141425E-04  0.000000E+00  0.000000E+00      3.71

```

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|--------|-------------------|-------|---------|
| 1 | 0.0251 | -22.63 | 0.58 | -185.6 | 23.4 | -6.5 | -0.3 |
| -2 | 0.0251 | -22.23 | 0.58 | -169.4 | 23.3 | 9.7 | 0.4 |
| 3 | 0.0502 | -43.69 | 0.76 | -157.4 | 15.2 | 2.2 | 0.1 |
| 4 | 0.0502 | -43.58 | 0.76 | -155.3 | 15.2 | 4.3 | 0.3 |
| -5 | 0.1004 | -86.79 | 1.21 | -158.1 | 12.2 | -23.0 | -1.9 |
| -6 | 0.1004 | -86.48 | 1.21 | -154.9 | 12.2 | -19.8 | -1.6 |
| 7 | 0.2007 | -161.06 | 2.04 | -107.3 | 10.5 | -1.2 | -0.1 |
| 8 | 0.2007 | -161.17 | 2.04 | -107.9 | 10.5 | -1.7 | -0.2 |
| 9 | 0.4014 | -300.59 | 3.39 | -74.6 | 9.0 | 0.2 | 0.0 |
| 10 | 0.4014 | -300.43 | 3.39 | -74.1 | 9.0 | 0.6 | 0.1 |
| | | | | | | | 3.7 0.2 |

HT250b

T(K)= 523.80 p(MPa)= 28.46 ACp(J/K/molal**0.5)= 290.25

Ms(g/mol)= 150.08 dw(kg/m3)= 823.38

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.192833E+03 0.179350E+02 9.3

-.166203E-04 0.132892E-04 80.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 14.60 st.w.dev.= 1.14

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.201197E+03 -.229299E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 13.78

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|--------|-------------------|--------|--------|
| -1 | 0.0251 | -24.38 | 0.64 | -282.8 | 25.7 | -133.9 | -5.2 |
| -2 | 0.0251 | -24.25 | 0.64 | -277.3 | 25.7 | -128.5 | -5.0 |
| 3 | 0.0502 | -42.77 | 0.78 | -166.2 | 15.7 | -34.8 | -2.2 |
| -4 | 0.0502 | -43.21 | 0.79 | -174.8 | 15.8 | -43.4 | -2.8 |
| -5 | 0.0502 | -43.25 | 0.79 | -175.7 | 15.8 | -44.3 | -2.8 |
| 6 | 0.1004 | -79.15 | 1.14 | -107.9 | 11.5 | -0.6 | -0.1 |
| 7 | 0.1004 | -79.45 | 1.14 | -110.9 | 11.6 | -3.7 | -0.3 |
| 8 | 0.1004 | -79.86 | 1.15 | -115.1 | 11.6 | -7.8 | -0.7 |
| -15 | 0.1004 | -77.97 | 1.14 | -96.0 | 11.5 | 11.3 | 1.0 |
| 9 | 0.2007 | -147.09 | 1.85 | -62.6 | 9.5 | 10.9 | 1.2 |
| 10 | 0.2007 | -146.87 | 1.85 | -61.5 | 9.5 | 12.0 | 1.3 |
| 11 | 0.2007 | -146.99 | 1.85 | -62.1 | 9.5 | 11.4 | 1.2 |
| 12 | 0.4014 | -273.16 | 2.95 | -29.2 | 7.8 | -3.6 | -0.5 |
| 13 | 0.4014 | -273.13 | 2.95 | -29.1 | 7.8 | -3.5 | -0.5 |
| 14 | 0.4014 | -272.58 | 2.94 | -27.7 | 7.8 | -2.0 | -0.3 |
| | | | | | | 14.6 | 1.1 |

HT300a

T(K)= 573.85 p(MPa)= 10.50 ACp(J/K/molal**0.5)= 1536.47

Ms(g/mol)= 150.08 dw(kg/m3)= 714.89

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.121358E+04 0.485640E+01 0.4

0.518780E-04 0.296353E-05 5.7

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 2.99 st.w.dev.= 0.13

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.121296E+04 0.523079E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 2.96

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|--------|-------------------|-------|--------|
| -1 | 0.0251 | -45.59 | 0.89 | -970.7 | 35.4 | 27.2 | 0.8 |
| -2 | 0.0251 | -45.81 | 0.89 | -979.4 | 35.5 | 18.4 | 0.5 |
| -3 | 0.0251 | -45.80 | 0.89 | -979.1 | 35.5 | 18.8 | 0.5 |
| 4 | 0.0502 | -88.38 | 1.41 | -921.5 | 28.4 | 1.5 | 0.1 |
| 5 | 0.0502 | -88.46 | 1.42 | -922.9 | 28.4 | 0.0 | 0.0 |
| 6 | 0.1004 | -165.82 | 2.46 | -824.1 | 24.9 | 5.4 | 0.2 |
| -7 | 0.1004 | -165.64 | 2.46 | -822.2 | 24.9 | 7.2 | 0.3 |
| 8 | 0.2007 | -306.55 | 4.29 | -721.0 | 22.0 | -1.3 | -0.1 |
| 9 | 0.2007 | -307.00 | 4.30 | -723.3 | 22.1 | -3.6 | -0.2 |

| | | | | | | | |
|----|--------|---------|------|--------|------|------|------|
| 10 | 0.2007 | -306.90 | 4.30 | -722.8 | 22.1 | -3.1 | -0.1 |
| 11 | 0.4014 | -550.44 | 6.88 | -601.5 | 18.2 | 2.1 | 0.1 |
| 12 | 0.4014 | -551.71 | 6.90 | -604.9 | 18.2 | -1.3 | -0.1 |
| 13 | 0.4014 | -550.80 | 6.89 | -602.5 | 18.2 | 1.1 | 0.1 |

3.0 0.1

HT300b

T(K) = 573.85 p(MPa) = 27.70 ACp(J/K/molal**0.5)= 769.03

Ms(g/mol)= 150.08 dw(kg/m3)= 746.08

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.593626E+03 0.842286E+01 1.4

0.158724E-04 0.568827E-05 35.8

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 6.39 st.w.dev.= 0.33

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.595399E+03 0.146556E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 6.29

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|------|-------------------|-------|--------|
|------|-------------|---------------|------|------|-------------------|-------|--------|

-1 0.0251 -33.38 0.70 -563.7 28.0 -79.5 -2.8

-2 0.0251 -33.26 0.70 -559.0 28.0 -74.7 -2.7

3 0.0502 -61.33 1.00 -459.8 20.0 -14.4 -0.7

-4 0.0502 -61.56 1.00 -464.6 20.0 -19.2 -1.0

5 0.1004 -115.10 1.65 -392.7 16.7 3.2 0.2

6 0.1004 -115.22 1.65 -393.8 16.7 2.0 0.1

7 0.1004 -114.99 1.65 -391.5 16.7 4.3 0.3

8 0.2007 -215.31 2.87 -334.0 14.7 1.3 0.1

9 0.2007 -215.31 2.87 -334.0 14.7 1.3 0.1

10 0.4014 -392.86 4.67 -266.6 12.3 -0.5 0.0

11 0.4014 -393.08 4.67 -267.2 12.3 -1.1 -0.1

6.4 0.3

I.3.2. Triflate de sodium**NaT50a**

T(K) = 322.67 p(MPa) = 2.00 ACp(J/K/molal**0.5)= 39.69

Ms(g/mol)= 172.07 dw(kg/m3)= 989.07

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.239875E+03 0.143322E+02 6.0

0.349270E-04 0.359318E-04 102.9

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 4.88 st.w.dev.= 0.30

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.244578E+03 0.470185E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 3.67

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|------|-------------------|-------|--------|
|------|-------------|---------------|------|------|-------------------|-------|--------|

-4 0.0501 -22.52 0.95 265.1 19.1 20.3 1.1

5 0.0501 -23.20 0.95 251.4 19.1 6.6 0.3

2 0.1503 -69.87 1.15 241.6 7.9 -1.8 -0.2

| | | | | | | | |
|---|--------|---------|------|-------|-----|-----|-----|
| 3 | 0.1503 | -69.60 | 1.15 | 243.4 | 7.8 | 0.0 | 0.0 |
| 1 | 0.3007 | -137.08 | 1.64 | 238.8 | 5.8 | 0.4 | 0.1 |
| | | | | | | 4.9 | 0.3 |

NaT50b

T(K) = 322.84 p(MPa) = 27.98 ACp(J/K/molal**0.5)= 37.27
 Ms(g/mol)= 172.07 dw(kg/m3)= 999.97
 correlation equation Pitzer
 param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
 0.244495E+03 0.732543E+01 3.0
 0.257981E-04 0.179398E-04 69.5
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 st.dev.(J/K/mol)= 5.67 st.w.dev.= 0.44
 param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
 0.249836E+03 0.385931E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 4.26

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|
| -1 | 0.0250 | -11.08 | 0.53 | 263.8 | 21.4 | 15.0 | 0.7 |
| 2 | 0.0250 | -11.18 | 0.53 | 259.7 | 21.4 | 10.9 | 0.5 |
| 3 | 0.0501 | -22.60 | 0.57 | 253.8 | 11.4 | 4.2 | 0.4 |
| 4 | 0.0501 | -22.69 | 0.57 | 252.1 | 11.4 | 2.5 | 0.2 |
| 5 | 0.1503 | -67.88 | 0.85 | 245.6 | 5.8 | -4.0 | -0.7 |
| 6 | 0.1503 | -67.33 | 0.85 | 249.3 | 5.8 | -0.3 | -0.1 |
| 7 | 0.3007 | -131.91 | 1.41 | 247.5 | 4.9 | 0.8 | 0.2 |
| 8 | 0.3007 | -131.98 | 1.41 | 247.3 | 4.9 | 0.5 | 0.1 |
| | | | | | | 5.7 | 0.4 |

NaT100a

T(K) = 374.08 p(MPa) = 1.35 ACp(J/K/molal**0.5)= 60.57
 Ms(g/mol)= 172.07 dw(kg/m3)= 958.28
 correlation equation Pitzer
 param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
 0.220841E+03 0.885858E+01 4.0
 0.401026E-04 0.168347E-04 42.0
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 st.dev.(J/K/mol)= 4.27 st.w.dev.= 0.76
 param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
 0.220950E+03 0.403424E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 4.27

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|
| -1 | 0.0249 | -11.51 | 0.45 | 261.1 | 18.3 | 33.8 | 1.8 |
| -2 | 0.0249 | -11.89 | 0.45 | 245.9 | 18.3 | 18.7 | 1.0 |
| 3 | 0.0249 | -12.36 | 0.45 | 226.8 | 18.3 | -0.5 | 0.0 |
| 4 | 0.0499 | -24.62 | 0.50 | 227.6 | 10.2 | -0.5 | -0.1 |
| 5 | 0.0499 | -24.51 | 0.50 | 229.9 | 10.2 | 1.7 | 0.2 |
| 6 | 0.0499 | -24.58 | 0.50 | 228.4 | 10.2 | 0.2 | 0.0 |
| 7 | 0.1497 | -72.07 | 0.86 | 231.4 | 5.9 | 5.3 | 0.9 |
| 8 | 0.1497 | -73.73 | 0.86 | 220.1 | 5.9 | -6.0 | -1.0 |
| 9 | 0.1497 | -72.87 | 0.86 | 226.0 | 5.9 | -0.1 | 0.0 |
| 10 | 0.2988 | -146.08 | 1.52 | 211.3 | 5.4 | -7.1 | -1.3 |
| 11 | 0.2988 | -142.86 | 1.51 | 222.6 | 5.3 | 4.2 | 0.8 |

| | | | | | | | |
|----|--------|---------|------|-------|-----|-----|-----|
| 12 | 0.2988 | -143.19 | 1.51 | 221.5 | 5.3 | 3.0 | 0.6 |
| | | | | | | | 4.3 |
| | | | | | | | 0.8 |

NaT100b

T(K) = 374.22 p(MPa) = 28.38 ACp(J/K/molal**0.5)= 54.94
 Ms(g/mol)= 172.07 dw(kg/m3)= 970.41
correlation equation Pitzer
 param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
 0.228340E+03 0.573302E+01 2.5
 0.302759E-04 0.939325E-05 31.0
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 st.dev.(J/K/mol)= 8.59 st.w.dev.= 0.17
param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
 0.221947E+03 0.185109E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 7.27

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|
| 1 | 0.0250 | -12.45 | 1.70 | 215.2 | 68.1 | -19.4 | -0.3 |
| -2 | 0.0250 | -12.52 | 1.70 | 212.5 | 68.1 | -22.0 | -0.3 |
| 3 | 0.0501 | -24.09 | 1.70 | 230.5 | 34.3 | -5.2 | -0.2 |
| 4 | 0.0501 | -23.59 | 1.70 | 240.5 | 34.3 | 4.8 | 0.1 |
| 9 | 0.0501 | -24.01 | 1.70 | 232.1 | 34.3 | -3.6 | -0.1 |
| 5 | 0.1503 | -70.03 | 1.82 | 237.4 | 12.4 | 2.2 | 0.2 |
| 6 | 0.1503 | -70.38 | 1.82 | 235.1 | 12.4 | -0.2 | 0.0 |
| 7 | 0.3007 | -138.75 | 2.13 | 230.1 | 7.4 | -0.2 | 0.0 |
| 8 | 0.3007 | -138.75 | 2.13 | 230.1 | 7.4 | -0.1 | 0.0 |
| | | | | | | | 8.6 |
| | | | | | | | 0.2 |

NaT150a

T(K) = 423.98 p(MPa) = 10.56 ACp(J/K/molal**0.5)= 94.20
 Ms(g/mol)= 172.07 dw(kg/m3)= 921.90
correlation equation Pitzer
 param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
 0.157051E+03 0.147605E+02 9.4
 0.197749E-04 0.196808E-04 99.5
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 st.dev.(J/K/mol)= 11.12 st.w.dev.= 0.36
param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
 0.144812E+03 0.151615E-05 0.000000E+00 0.000000E+00 7.92

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|--------|--------|
| -1 | 0.0250 | -17.96 | 2.53 | 14.7 | 101.5 | -154.5 | -1.5 |
| -2 | 0.0251 | -15.06 | 2.53 | 133.2 | 101.0 | -36.0 | -0.4 |
| 3 | 0.0251 | -14.49 | 2.52 | 156.2 | 101.0 | -13.0 | -0.1 |
| 11 | 0.0251 | -14.54 | 2.52 | 154.0 | 100.9 | -15.2 | -0.2 |
| -4 | 0.0501 | -29.54 | 2.53 | 141.4 | 51.0 | -31.4 | -0.6 |
| 5 | 0.0501 | -28.72 | 2.53 | 157.9 | 51.0 | -14.9 | -0.3 |
| -12 | 0.0501 | -29.71 | 2.53 | 137.9 | 50.9 | -34.9 | -0.7 |
| 6 | 0.1503 | -80.48 | 2.63 | 186.7 | 17.9 | 8.6 | 0.5 |
| 7 | 0.1503 | -80.45 | 2.63 | 186.9 | 17.9 | 8.7 | 0.5 |
| 8 | 0.1503 | -82.27 | 2.63 | 174.5 | 17.9 | -3.7 | -0.2 |
| 13 | 0.1503 | -83.03 | 2.63 | 169.3 | 17.9 | -8.9 | -0.5 |

| | | | | | | | |
|----|--------|---------|------|-------|------|------|------|
| 9 | 0.3007 | -159.10 | 2.89 | 179.5 | 10.1 | 0.6 | 0.1 |
| 10 | 0.3007 | -159.59 | 2.89 | 177.8 | 10.1 | -1.2 | -0.1 |

11.1 0.4

NaT150b

T(K) = 423.99 p(MPa) = 28.47 ACp(J/K/molal**0.5)= 85.23

Ms(g/mol)= 172.07 dw(kg/m3)= 931.38

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.172326E+03 0.684668E+01 4.0

0.175457E-04 0.914721E-05 52.1

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 2.28 st.w.dev.= 0.24

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.172318E+03 0.175059E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 2.28

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|------|-------------------|-------|--------|
|------|-------------|---------------|------|------|-------------------|-------|--------|

-1 0.0250 -14.65 0.85 139.0 34.2 -44.4 -1.3

2 0.0250 -13.58 0.85 181.6 34.2 -1.7 0.0

-8 0.0250 -14.82 0.85 132.2 34.2 -51.1 -1.5

-3 0.0501 -28.59 0.89 151.8 17.8 -34.8 -2.0

-9 0.0501 -27.68 0.88 170.0 17.8 -16.6 -0.9

10 0.0501 -26.75 0.88 188.8 17.8 2.2 0.1

4 0.1503 -78.19 1.16 193.7 7.9 2.1 0.3

5 0.1503 -78.90 1.16 188.8 7.9 -2.7 -0.3

6 0.3007 -153.10 1.73 191.9 6.0 -0.6 -0.1

7 0.3007 -152.73 1.72 193.2 6.0 0.7 0.1

2.3 0.2

NaT200a

T(K) = 473.23 p(MPa) = 2.90 ACp(J/K/molal**0.5)= 185.48

Ms(g/mol)= 172.07 dw(kg/m3)= 865.68

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.507470E+02 0.184693E+01 3.6

0.259844E-04 0.221388E-05 8.5

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 1.29 st.w.dev.= 0.12

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.505263E+02 0.257309E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 1.28

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|------|-------------------|-------|--------|
|------|-------------|---------------|------|------|-------------------|-------|--------|

1 0.0251 -17.46 0.52 73.1 20.7 -2.1 -0.1

-2 0.0251 -16.95 0.52 93.3 20.6 18.1 0.9

-12 0.0251 -17.14 0.52 85.8 20.6 10.6 0.5

-13 0.0251 -17.52 0.52 70.4 20.7 -4.8 -0.2

3 0.0501 -34.15 0.61 84.1 12.3 1.4 0.1

4 0.0501 -34.20 0.61 83.1 12.3 0.4 0.0

5 0.0501 -34.21 0.61 82.8 12.3 0.1 0.0

6 0.1503 -99.31 1.19 93.7 8.1 -1.5 -0.2

7 0.1503 -99.22 1.19 94.3 8.1 -1.0 -0.1

| | | | | | | | |
|----|--------|---------|------|-------|-----|------|-----|
| 8 | 0.1503 | -98.83 | 1.19 | 96.9 | 8.1 | 1.7 | 0.2 |
| 9 | 0.3005 | -191.79 | 2.06 | 100.3 | 7.2 | 0.5 | 0.1 |
| 10 | 0.3005 | -191.91 | 2.06 | 99.9 | 7.2 | 0.1 | 0.0 |
| 11 | 0.3005 | -192.01 | 2.06 | 99.5 | 7.2 | -0.3 | 0.0 |

1.3 0.1

NaT200b

T(K) = 474.20 p(MPa) = 28.38 ACp(J/K/molal**0.5)= 146.78

Ms(g/mol)= 172.07 dw(kg/m3)= 882.49

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.452382E+02 0.149597E+02 33.1

-.101859E-04 0.189126E-04 185.7

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 10.39 st.w.dev.= 0.93

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.361423E+02 -.215709E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 9.20

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|------|-------------------|-------|--------|
|------|-------------|---------------|------|------|-------------------|-------|--------|

-6 0.0230 -17.46 0.51 -11.6 22.4 -78.2 -3.5

-7 0.0230 -16.67 0.51 22.9 22.3 -43.6 -2.0

-10 0.0230 -16.96 0.51 10.3 22.3 -56.2 -2.5

-11 0.0230 -17.60 0.51 -17.4 22.4 -84.0 -3.7

-16 0.0230 -16.68 0.51 22.4 22.3 -44.1 -2.0

-17 0.0230 -16.87 0.51 14.3 22.3 -52.2 -2.3

1 0.0460 -31.58 0.59 58.7 13.0 -16.3 -1.3

2 0.0460 -31.69 0.59 56.4 13.0 -18.6 -1.4

-8 0.0460 -32.16 0.60 46.1 13.0 -28.9 -2.2

-9 0.0460 -31.95 0.59 50.7 13.0 -24.3 -1.9

3 0.1377 -87.16 1.06 102.8 7.9 7.2 0.9

4 0.1377 -87.61 1.06 99.4 7.9 3.9 0.5

12 0.1377 -87.63 1.06 99.2 7.9 3.7 0.5

13 0.1377 -87.24 1.06 102.2 7.9 6.6 0.8

5 0.2750 -167.94 1.72 111.1 6.6 -4.3 -0.7

14 0.2750 -166.90 1.71 115.1 6.5 -0.3 -0.1

15 0.2750 -167.15 1.72 114.1 6.5 -1.3 -0.2

10.4 0.9

NaT250a

T(K) = 524.20 p(MPa) = 10.48 ACp(J/K/molal**0.5)= 396.92

Ms(g/mol)= 172.07 dw(kg/m3)= 804.80

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.186601E+03 0.404408E+01 2.2

0.200830E-04 0.420808E-05 21.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 3.48 st.w.dev.= 0.19

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.184962E+03 0.217127E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 3.28

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|--------|-------------------|-------|--------|
| -1 | 0.0249 | -23.51 | 0.57 | -123.4 | 23.0 | 8.2 | 0.4 |
| 2 | 0.0249 | -23.53 | 0.57 | -124.3 | 23.0 | 7.2 | 0.3 |
| 3 | 0.0506 | -46.94 | 0.76 | -111.0 | 15.1 | 1.2 | 0.1 |
| 4 | 0.0506 | -47.14 | 0.76 | -114.9 | 15.2 | -2.7 | -0.2 |
| 7 | 0.0506 | -46.94 | 0.76 | -110.8 | 15.1 | 1.4 | 0.1 |
| 5 | 0.1482 | -130.40 | 1.62 | -77.5 | 11.2 | -2.9 | -0.3 |
| 6 | 0.1482 | -130.01 | 1.62 | -74.8 | 11.2 | -0.2 | 0.0 |
| 8 | 0.3003 | -248.60 | 2.76 | -45.8 | 9.7 | 1.2 | 0.1 |
| 9 | 0.3003 | -249.01 | 2.76 | -47.2 | 9.7 | -0.2 | 0.0 |
| | | | | | | 3.5 | 0.2 |

NaT250b

T(K) = 523.97 p(MPa) = 28.26 ACp(J/K/molal**0.5)= 291.88

Ms(g/mol)= 172.07 dw(kg/m3)= 822.98

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.111500E+03 0.582197E+01 5.2

0.276150E-06 0.597270E-05 2162.8

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 6.71 st.w.dev.= 0.31

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.114281E+03 -.252469E-05 0.000000E+00 0.000000E+00 6.39

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|--------|-------------------|-------|--------|
| -7 | 0.0230 | -21.88 | 0.63 | -160.6 | 27.4 | -89.8 | -3.3 |
| 8 | 0.0230 | -20.16 | 0.62 | -85.7 | 27.1 | -14.8 | -0.5 |
| 3 | 0.0460 | -38.54 | 0.74 | -50.1 | 16.2 | 5.8 | 0.4 |
| 4 | 0.0460 | -38.86 | 0.74 | -57.3 | 16.2 | -1.4 | -0.1 |
| 9 | 0.0460 | -39.08 | 0.74 | -62.1 | 16.2 | -6.3 | -0.4 |
| 10 | 0.0460 | -38.61 | 0.74 | -51.6 | 16.2 | 4.2 | 0.3 |
| 5 | 0.1482 | -117.39 | 1.47 | -18.1 | 10.2 | 1.2 | 0.1 |
| 6 | 0.1482 | -117.42 | 1.47 | -18.2 | 10.2 | 1.1 | 0.1 |
| 1 | 0.2962 | -220.84 | 2.38 | 10.7 | 8.4 | 0.3 | 0.0 |
| 2 | 0.2962 | -221.22 | 2.38 | 9.3 | 8.5 | -1.1 | -0.1 |
| | | | | | | 6.7 | 0.3 |

NaT300a

T(K) = 573.86 p(MPa) = 10.54 ACp(J/K/molal**0.5)= 1533.32

Ms(g/mol)= 172.07 dw(kg/m3)= 714.97

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.114454E+04 0.295389E+01 0.3

0.665454E-04 0.255289E-05 3.8

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 2.76 st.w.dev.= 0.09

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.114395E+04 0.671044E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 2.74

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|--------|-------------------|-------|--------|
| -1 | 0.0249 | -47.94 | 0.91 | -956.5 | 36.6 | -24.5 | -0.7 |
| 2 | 0.0249 | -47.41 | 0.90 | -935.1 | 36.4 | -3.0 | -0.1 |
| 3 | 0.0249 | -47.20 | 0.90 | -926.8 | 36.3 | 5.3 | 0.1 |
| -4 | 0.0460 | -82.36 | 1.32 | -827.6 | 29.0 | 41.1 | 1.4 |
| -5 | 0.0460 | -82.83 | 1.33 | -837.9 | 29.1 | 30.8 | 1.1 |
| 12 | 0.0504 | -91.76 | 1.44 | -859.5 | 28.8 | -1.4 | 0.0 |
| 13 | 0.0504 | -91.51 | 1.43 | -854.4 | 28.7 | 3.7 | 0.1 |
| 14 | 0.0504 | -91.63 | 1.44 | -856.8 | 28.7 | 1.3 | 0.0 |
| -15 | 0.0908 | -155.93 | 2.27 | -767.1 | 25.4 | 16.1 | 0.6 |
| -16 | 0.0908 | -154.95 | 2.26 | -756.1 | 25.3 | 27.1 | 1.1 |
| -17 | 0.0908 | -153.92 | 2.25 | -744.6 | 25.2 | 38.6 | 1.5 |
| 6 | 0.1482 | -244.41 | 3.37 | -714.3 | 23.3 | -1.0 | 0.0 |
| 7 | 0.1482 | -244.53 | 3.37 | -715.1 | 23.3 | -1.8 | -0.1 |
| 8 | 0.1482 | -244.70 | 3.37 | -716.2 | 23.3 | -3.0 | -0.1 |
| 9 | 0.2962 | -447.07 | 5.46 | -609.3 | 19.4 | 0.9 | 0.0 |
| 10 | 0.2962 | -447.33 | 5.46 | -610.2 | 19.4 | 0.0 | 0.0 |
| 11 | 0.2962 | -447.14 | 5.46 | -609.5 | 19.4 | 0.7 | 0.0 |
| | | | | | | 2.8 | 0.1 |

NaT300b

T(K) = 573.86 p(MPa) = 27.70 ACp(J/K/molal**0.5)= 769.14

Ms(g/mol)= 172.07 dw(kg/m3)= 746.07

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.532683E+03 0.711316E+01 1.3

0.288591E-04 0.537354E-05 18.6

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 7.39 st.w.dev.= 0.34

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.529202E+03 0.314070E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 7.15

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw |
|------|-------------|---------------|------|--------|-------------------|-------|--------|
| -7 | 0.0230 | -29.10 | 0.67 | -386.0 | 29.2 | 43.2 | 1.5 |
| 8 | 0.0230 | -29.61 | 0.67 | -408.2 | 29.3 | 20.9 | 0.7 |
| -14 | 0.0249 | -34.12 | 0.70 | -491.9 | 28.4 | -66.4 | -2.3 |
| -15 | 0.0249 | -33.69 | 0.70 | -474.6 | 28.3 | -49.1 | -1.7 |
| -16 | 0.0249 | -34.12 | 0.70 | -492.1 | 28.4 | -66.6 | -2.3 |
| 1 | 0.0460 | -58.19 | 0.95 | -391.0 | 20.7 | 2.2 | 0.1 |
| 2 | 0.0460 | -58.15 | 0.95 | -390.1 | 20.7 | 3.1 | 0.1 |
| 17 | 0.0990 | -120.10 | 1.66 | -349.7 | 17.1 | -6.7 | -0.4 |
| 18 | 0.0990 | -120.26 | 1.66 | -351.4 | 17.1 | -8.3 | -0.5 |
| 19 | 0.0990 | -120.20 | 1.66 | -350.8 | 17.1 | -7.8 | -0.5 |
| 3 | 0.1482 | -172.12 | 2.27 | -306.9 | 15.7 | 5.7 | 0.4 |
| 4 | 0.1482 | -172.40 | 2.27 | -308.9 | 15.7 | 3.8 | 0.2 |
| 5 | 0.2962 | -320.51 | 3.79 | -253.2 | 13.5 | 4.2 | 0.3 |
| 6 | 0.2962 | -321.59 | 3.80 | -257.0 | 13.5 | 0.3 | 0.0 |
| 9 | 0.2962 | -321.20 | 3.80 | -255.6 | 13.5 | 1.7 | 0.1 |
| 10 | 0.2962 | -321.79 | 3.81 | -257.7 | 13.5 | -0.4 | 0.0 |
| 11 | 0.2962 | -321.80 | 3.81 | -257.7 | 13.5 | -0.4 | 0.0 |
| 12 | 0.2962 | -322.00 | 3.81 | -258.4 | 13.5 | -1.1 | -0.1 |
| 13 | 0.2962 | -322.77 | 3.82 | -261.2 | 13.5 | -3.9 | -0.3 |
| | | | | | | 7.4 | 0.3 |

I.3.3. Triflates de lanthanides

I.3.3.1. Triflate de lanthane

La50a

T(K) = 322.89 p(MPa) = 1.90 ACp(J/K/molal**0.5) = 39.77

Ms(g/mol) = 586.12 dw(kg/m3) = 988.93

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.490710E+03 0.166059E+02 3.4

0.118183E-03 0.137217E-04 11.6

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev. (J/K/mol) = 9.39 st.w.dev. = 0.26

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.183315E+03 0.312225E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.496828E+03 0.122902E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 8.15

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| -1 | 0.0250 | -46.36 | 1.36 | 570.6 | 54.4 | 19.3 | 0.4 | 0.0003 | 566.0 |
| 2 | 0.0250 | -46.45 | 1.36 | 567.1 | 54.4 | 15.8 | 0.3 | 0.0003 | 562.5 |
| 3 | 0.0500 | -91.74 | 1.62 | 563.7 | 32.9 | 3.3 | 0.1 | 0.0006 | 559.2 |
| 4 | 0.0500 | -91.79 | 1.62 | 562.5 | 32.9 | 2.1 | 0.1 | 0.0006 | 558.0 |
| -5 | 0.1500 | -263.65 | 3.13 | 539.1 | 22.5 | -10.5 | -0.5 | 0.0016 | 535.4 |
| 6 | 0.1500 | -263.45 | 3.13 | 540.6 | 22.5 | -9.1 | -0.4 | 0.0016 | 536.8 |
| 7 | 0.3000 | -498.09 | 5.20 | 498.4 | 20.2 | 1.4 | 0.1 | 0.0030 | 495.3 |
| 8 | 0.3000 | -497.98 | 5.20 | 498.9 | 20.2 | 1.8 | 0.1 | 0.0030 | 495.8 |
| | | | | | | | 9.4 | 0.3 | |

La50b

T(K) = 322.85 p(MPa) = 28.00 ACp(J/K/molal**0.5) = 37.27

Ms(g/mol) = 586.12 dw(kg/m3) = 999.98

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.536045E+03 0.108476E+02 2.0

0.113063E-03 0.100469E-04 8.9

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev. (J/K/mol) = 5.30 st.w.dev. = 0.25

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.192236E+03 0.338849E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.537232E+03 0.114060E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 5.22

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| 1 | 0.0250 | -44.91 | 0.72 | 596.9 | 29.0 | 4.4 | 0.2 | 0.0003 | 592.1 |
| -2 | 0.0250 | -44.67 | 0.72 | 606.6 | 29.0 | 14.1 | 0.5 | 0.0003 | 601.7 |
| 3 | 0.0500 | -88.20 | 1.12 | 603.9 | 22.9 | 3.1 | 0.1 | 0.0006 | 599.1 |
| 4 | 0.0500 | -88.31 | 1.12 | 601.6 | 22.9 | 0.8 | 0.0 | 0.0006 | 596.8 |
| -5 | 0.1437 | -243.58 | 2.72 | 581.2 | 20.3 | -9.9 | -0.5 | 0.0016 | 576.9 |
| 6 | 0.1437 | -243.44 | 2.72 | 582.3 | 20.3 | -8.8 | -0.4 | 0.0016 | 578.0 |

| | | | | | | | | | |
|-------|--------|---------|------|-------|------|-----|-----|--------|-------|
| 7 | 0.2999 | -479.06 | 4.89 | 540.0 | 19.0 | 1.6 | 0.1 | 0.0030 | 536.6 |
| 8 | 0.2999 | -479.08 | 4.89 | 540.0 | 19.0 | 1.5 | 0.1 | 0.0030 | 536.6 |
| ----- | | | | | | | 5.3 | 0.2 | |

Ia100a

T(K)= 374.08 p(MPa)= 1.35 ACp(J/K/molal**0.5)= 60.56

Ms(g/mol)= 586.12 dw(kg/m3)= 958.29

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.376007E+03 0.186058E+02 4.9

0.991836E-04 0.146521E-04 14.8

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 23.29 st.w.dev.= 1.16

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.161678E+03 0.250972E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.382451E+03 0.103795E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 22.85

| N.e. | m | dCp | erCp | Cpap | erCpap | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|--------|--------|------|------|---------|-------|--------|-----|-------|
| | mol/kg | J/K/kg | | | J/K/mol | | | | |

| | | | | | | | | | |
|----|--------|---------|------|-------|------|-------|------|--------|-------|
| 1 | 0.0249 | -48.49 | 0.60 | 496.7 | 24.5 | 22.6 | 0.9 | 0.0001 | 495.4 |
| 2 | 0.0249 | -48.29 | 0.60 | 504.7 | 24.5 | 30.5 | 1.2 | 0.0001 | 503.3 |
| 6 | 0.0251 | -48.47 | 0.60 | 513.1 | 24.3 | 38.6 | 1.6 | 0.0001 | 511.7 |
| -7 | 0.0251 | -51.12 | 0.61 | 405.8 | 24.7 | -68.6 | -2.8 | 0.0001 | 404.9 |
| 8 | 0.0251 | -49.17 | 0.61 | 484.6 | 24.4 | 10.2 | 0.4 | 0.0001 | 483.3 |
| 3 | 0.0499 | -97.06 | 0.91 | 469.6 | 18.8 | -24.8 | -1.3 | 0.0001 | 468.9 |
| 4 | 0.0499 | -97.84 | 0.92 | 453.5 | 18.9 | -40.8 | -2.2 | 0.0001 | 452.9 |
| 9 | 0.0500 | -95.31 | 0.91 | 509.4 | 18.6 | 15.0 | 0.8 | 0.0001 | 508.7 |
| 10 | 0.0500 | -96.92 | 0.91 | 476.2 | 18.8 | -18.1 | -1.0 | 0.0001 | 475.6 |
| 11 | 0.0500 | -94.50 | 0.90 | 526.0 | 18.6 | 31.6 | 1.7 | 0.0001 | 525.3 |
| 5 | 0.1498 | -274.02 | 2.20 | 481.6 | 16.0 | -20.7 | -1.3 | 0.0003 | 481.0 |
| 12 | 0.1502 | -272.41 | 2.20 | 498.1 | 15.9 | -4.2 | -0.3 | 0.0003 | 497.4 |
| 13 | 0.1502 | -273.24 | 2.20 | 492.1 | 15.9 | -10.2 | -0.6 | 0.0003 | 491.4 |
| 14 | 0.1502 | -272.08 | 2.19 | 500.5 | 15.9 | -1.8 | -0.1 | 0.0003 | 499.8 |
| 15 | 0.3001 | -510.86 | 3.68 | 469.5 | 14.4 | 10.7 | 0.7 | 0.0005 | 469.0 |
| 16 | 0.3001 | -514.15 | 3.70 | 456.6 | 14.5 | -2.1 | -0.1 | 0.0005 | 456.1 |
| 17 | 0.3001 | -511.82 | 3.69 | 465.8 | 14.4 | 7.0 | 0.5 | 0.0005 | 465.3 |

23.3 1.2

Ia100b

T(K)= 374.21 p(MPa)= 28.42 ACp(J/K/molal**0.5)= 54.93

Ms(g/mol)= 586.12 dw(kg/m3)= 970.43

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.439451E+03 0.213898E+02 4.9

0.903039E-04 0.134315E-04 14.9

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 18.71 st.w.dev.= 0.42

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.169541E+03 0.186935E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.454512E+03 0.996324E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 14.63

| N.e. | m | dCp | erCp | Cpap | erCpap | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|---|-----|------|------|--------|-------|--------|-----|-------|
|------|---|-----|------|------|--------|-------|--------|-----|-------|

| | mol/kg | J/K/kg | | J/K/mol | | | | | |
|----|--------|---------|------|---------|-------|-------|------|--------|-------|
| -9 | 0.0100 | -19.84 | 1.69 | 445.7 | 168.5 | -58.3 | -0.3 | 0.0001 | 442.9 |
| 10 | 0.0100 | -19.07 | 1.69 | 523.2 | 168.5 | 19.3 | 0.1 | 0.0001 | 519.7 |
| 1 | 0.0250 | -46.38 | 1.75 | 559.9 | 70.3 | 31.4 | 0.4 | 0.0003 | 555.3 |
| 2 | 0.0250 | -46.63 | 1.75 | 549.6 | 70.3 | 21.1 | 0.3 | 0.0003 | 545.1 |
| 3 | 0.0500 | -92.55 | 1.96 | 537.0 | 39.9 | -9.7 | -0.2 | 0.0006 | 532.7 |
| 4 | 0.0500 | -91.31 | 1.96 | 562.4 | 39.9 | 15.8 | 0.4 | 0.0006 | 557.8 |
| 5 | 0.1437 | -250.89 | 3.19 | 548.5 | 23.8 | -5.9 | -0.2 | 0.0016 | 544.4 |
| 6 | 0.1437 | -251.28 | 3.19 | 545.6 | 23.8 | -8.9 | -0.4 | 0.0016 | 541.5 |
| 7 | 0.2999 | -488.52 | 5.07 | 525.4 | 19.7 | 11.7 | 0.6 | 0.0030 | 521.9 |
| 8 | 0.2999 | -493.41 | 5.08 | 506.2 | 19.7 | -7.5 | -0.4 | 0.0030 | 502.9 |
| | | | | | | | 18.7 | 0.4 | |

La150a

T(K) = 423.99 p(MPa) = 10.61 ACp(J/K/molal**0.5)= 94.17

Ms(g/mol)= 586.12 dw(kg/m3)= 921.92

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.172905E+03 0.257291E+02 14.9

0.953547E-04 0.110447E-04 11.6

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 31.25 st.w.dev.= 0.32

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.113484E+03 0.180931E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.193469E+03 0.104520E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 27.37

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| -2 | 0.0095 | -21.97 | 3.31 | 187.3 | 346.8 | -96.1 | -0.3 | 0.0001 | 186.5 |
| 1 | 0.0100 | -21.59 | 3.31 | 340.5 | 329.7 | 54.9 | 0.2 | 0.0001 | 338.3 |
| 3 | 0.0250 | -52.85 | 3.34 | 368.2 | 134.0 | 37.0 | 0.3 | 0.0003 | 365.2 |
| -4 | 0.0250 | -51.59 | 3.34 | 419.2 | 134.0 | 87.9 | 0.7 | 0.0003 | 415.6 |
| 12 | 0.0250 | -54.69 | 3.34 | 293.4 | 133.9 | -37.9 | -0.3 | 0.0003 | 291.3 |
| 5 | 0.0500 | -102.87 | 3.47 | 395.2 | 70.6 | 27.2 | 0.4 | 0.0006 | 391.9 |
| 6 | 0.0500 | -102.69 | 3.47 | 399.1 | 70.6 | 31.0 | 0.4 | 0.0006 | 395.7 |
| 7 | 0.1437 | -280.49 | 4.43 | 395.9 | 33.1 | -6.6 | -0.2 | 0.0016 | 392.9 |
| 8 | 0.1437 | -281.57 | 4.43 | 387.8 | 33.1 | -14.8 | -0.4 | 0.0016 | 384.8 |
| 9 | 0.2999 | -547.46 | 6.11 | 365.0 | 23.7 | -3.2 | -0.1 | 0.0030 | 362.5 |
| 10 | 0.2999 | -545.69 | 6.11 | 371.9 | 23.7 | 3.7 | 0.2 | 0.0030 | 369.4 |
| 11 | 0.2999 | -545.73 | 6.11 | 371.7 | 23.7 | 3.6 | 0.2 | 0.0030 | 369.2 |
| | | | | | | | 31.2 | 0.3 | |

La150b

T(K) = 424.00 p(MPa) = 28.75 ACp(J/K/molal**0.5)= 85.12

Ms(g/mol)= 586.12 dw(kg/m3)= 931.50

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.261551E+03 0.227479E+02 8.7

0.916558E-04 0.122604E-04 13.4

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 17.34 st.w.dev.= 0.54

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.131935E+03 0.225201E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08
param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
 0.274196E+03 0.982949E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 14.85

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| -1 | 0.0100 | -19.51 | 1.00 | 519.4 | 99.4 | 156.4 | 1.6 | 0.0001 | 515.6 |
| 2 | 0.0100 | -20.87 | 1.00 | 383.1 | 99.5 | 20.1 | 0.2 | 0.0001 | 380.6 |
| -3 | 0.0100 | -21.65 | 1.00 | 304.8 | 99.6 | -58.2 | -0.6 | 0.0001 | 303.1 |
| 4 | 0.0250 | -50.65 | 1.13 | 427.3 | 45.4 | 23.8 | 0.5 | 0.0003 | 423.8 |
| -5 | 0.0250 | -50.08 | 1.13 | 450.7 | 45.3 | 47.3 | 1.0 | 0.0003 | 446.9 |
| 6 | 0.0500 | -99.07 | 1.50 | 443.7 | 30.4 | 8.2 | 0.3 | 0.0006 | 440.0 |
| 7 | 0.0500 | -98.47 | 1.49 | 455.9 | 30.4 | 20.5 | 0.7 | 0.0006 | 452.1 |
| 8 | 0.1437 | -269.99 | 3.12 | 445.3 | 23.3 | -16.8 | -0.7 | 0.0016 | 441.9 |
| 9 | 0.1437 | -268.82 | 3.11 | 454.1 | 23.2 | -7.9 | -0.3 | 0.0016 | 450.6 |
| 12 | 0.1437 | -269.78 | 3.12 | 446.8 | 23.3 | -15.2 | -0.7 | 0.0016 | 443.4 |
| 10 | 0.2999 | -523.43 | 5.16 | 429.3 | 20.0 | 6.0 | 0.3 | 0.0030 | 426.4 |
| 11 | 0.2999 | -523.52 | 5.16 | 428.9 | 20.0 | 5.7 | 0.3 | 0.0030 | 426.1 |
| | | | | | | | 17.3 | 0.5 | |

La200a

T(K)= 473.27 p(MPa)= 2.90 ACp(J/K/molal**0.5)= 185.59
 Ms(g/mol)= 586.12 dw(kg/m3)= 865.63

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.284655E+03 0.306813E+02 10.8

0.125412E-03 0.133337E-04 10.6

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 34.19 st.w.dev.= 1.71

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.433891E+01 0.193811E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.261488E+03 0.135113E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 29.95

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| -12 | 0.0095 | -24.73 | 0.49 | 17.2 | 51.5 | 81.4 | 1.6 | 0.0001 | 17.1 |
| 13 | 0.0095 | -24.92 | 0.49 | -3.1 | 51.6 | 61.1 | 1.2 | 0.0001 | -3.0 |
| -14 | 0.0095 | -24.87 | 0.49 | 2.5 | 51.5 | 66.7 | 1.3 | 0.0001 | 2.5 |
| 10 | 0.0249 | -62.69 | 0.60 | 78.8 | 24.2 | 44.7 | 1.9 | 0.0002 | 78.2 |
| 11 | 0.0249 | -62.45 | 0.60 | 88.9 | 24.1 | 54.8 | 2.3 | 0.0002 | 88.3 |
| 1 | 0.0499 | -121.36 | 0.84 | 131.4 | 17.2 | 17.6 | 1.0 | 0.0005 | 130.2 |
| 2 | 0.0499 | -122.06 | 0.85 | 117.0 | 17.4 | 3.2 | 0.2 | 0.0005 | 115.9 |
| 3 | 0.0499 | -121.92 | 0.85 | 119.8 | 17.4 | 5.9 | 0.3 | 0.0005 | 118.7 |
| 15 | 0.0499 | -121.87 | 0.85 | 120.9 | 17.3 | 7.1 | 0.4 | 0.0005 | 119.8 |
| 4 | 0.1494 | -337.21 | 1.87 | 178.7 | 13.5 | -31.6 | -2.3 | 0.0013 | 177.2 |
| 5 | 0.1494 | -337.54 | 1.88 | 176.3 | 13.5 | -34.0 | -2.5 | 0.0013 | 174.8 |
| 6 | 0.1494 | -337.60 | 1.88 | 175.9 | 13.5 | -34.4 | -2.5 | 0.0013 | 174.4 |
| 7 | 0.2987 | -619.10 | 3.00 | 197.3 | 11.7 | 11.6 | 1.0 | 0.0025 | 195.8 |
| 8 | 0.2987 | -619.33 | 3.01 | 196.4 | 11.7 | 10.7 | 0.9 | 0.0025 | 194.9 |
| 9 | 0.2987 | -619.31 | 3.01 | 196.5 | 11.7 | 10.7 | 0.9 | 0.0025 | 195.0 |
| | | | | | | | 34.2 | 1.7 | |

Ia200b

T(K)= 474.20 p(MPa)= 28.57 ACp(J/K/molal**0.5)= 146.54

Ms(g/mol)= 586.12 dw(kg/m3)= 882.61

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.138070E+03 0.131619E+02 9.5

0.859801E-04 0.621581E-05 7.2

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 15.16 st.w.dev.= 0.82

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.255181E+02 0.446403E-05 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.137673E+03 0.862336E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 15.16

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| 1 | 0.0249 | -60.33 | 0.59 | 103.3 | 23.7 | -13.9 | -0.6 | 0.0002 | 102.7 |
| -2 | 0.0249 | -59.23 | 0.58 | 148.0 | 23.4 | 30.9 | 1.3 | 0.0002 | 147.1 |
| 10 | 0.0250 | -59.58 | 0.58 | 143.3 | 23.4 | 25.8 | 1.1 | 0.0002 | 142.4 |
| 11 | 0.0250 | -60.59 | 0.59 | 102.6 | 23.7 | -14.9 | -0.6 | 0.0002 | 102.0 |
| 3 | 0.0499 | -116.50 | 0.82 | 159.8 | 16.8 | -23.8 | -1.4 | 0.0005 | 158.5 |
| 4 | 0.0499 | -114.45 | 0.80 | 202.0 | 16.3 | 18.4 | 1.1 | 0.0005 | 200.3 |
| 5 | 0.0499 | -114.86 | 0.80 | 193.6 | 16.4 | 10.0 | 0.6 | 0.0005 | 192.0 |
| -12 | 0.0499 | -117.49 | 0.83 | 139.3 | 17.0 | -44.4 | -2.6 | 0.0005 | 138.2 |
| 13 | 0.0499 | -114.87 | 0.80 | 193.5 | 16.4 | 9.8 | 0.6 | 0.0005 | 191.9 |
| 14 | 0.0499 | -115.42 | 0.81 | 182.1 | 16.5 | -1.5 | -0.1 | 0.0005 | 180.6 |
| 6 | 0.1500 | -315.74 | 1.71 | 272.0 | 12.3 | -2.2 | -0.2 | 0.0014 | 269.8 |
| 7 | 0.1500 | -316.82 | 1.72 | 264.2 | 12.3 | -10.0 | -0.8 | 0.0014 | 262.0 |
| 8 | 0.2999 | -582.35 | 2.72 | 278.0 | 10.6 | 2.5 | 0.2 | 0.0025 | 275.9 |
| 9 | 0.2999 | -582.70 | 2.72 | 276.6 | 10.6 | 1.1 | 0.1 | 0.0025 | 274.6 |
| | | | | | | 15.2 | 0.8 | | |

Ia250a

T(K)= 524.20 p(MPa)= 10.45 ACp(J/K/molal**0.5)= 397.14

Ms(g/mol)= 586.12 dw(kg/m3)= 804.77

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.905518E+03 0.145436E+03 16.1

0.110192E-03 0.455614E-04 41.3

0.622206E-03 0.258111E-03 41.5

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 17.67 st.w.dev.= 1.19

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

-.234967E+03 0.145940E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.906756E+03 0.110740E-03 0.618175E-03 0.000000E+00 17.67

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|--------|-------------------|-------|--------|--------|--------|
| 11 | 0.0237 | -113.17 | 1.03 | -321.6 | 14.9 | 2.7 | 0.2 | 0.0469 | -215.3 |
| -1 | 0.0239 | -110.30 | 0.99 | -187.4 | 14.4 | 135.5 | 9.4 | 0.0465 | -170.6 |
| 2 | 0.0239 | -114.15 | 1.04 | -351.9 | 15.1 | -29.0 | -1.9 | 0.0465 | -226.4 |
| -10 | 0.0239 | -110.85 | 1.00 | -210.9 | 14.5 | 112.0 | 7.7 | 0.0465 | -178.5 |
| 3 | 0.0476 | -179.33 | 1.36 | -198.6 | 14.7 | 0.7 | 0.0 | 0.0482 | -179.6 |
| 4 | 0.0480 | -179.54 | 1.36 | -182.4 | 14.6 | 15.4 | 1.1 | 0.0480 | -171.7 |

| | | | | | | | | | |
|---|--------|---------|------|--------|------|-------|------|--------|--------|
| 5 | 0.0480 | -179.17 | 1.35 | -174.4 | 14.6 | 23.4 | 1.6 | 0.0480 | -167.7 |
| 8 | 0.1430 | -412.16 | 2.55 | -42.5 | 14.6 | -12.4 | -0.8 | 0.0474 | -72.1 |
| 9 | 0.1430 | -411.61 | 2.54 | -38.3 | 14.6 | -8.2 | -0.6 | 0.0474 | -68.9 |
| 6 | 0.2859 | -715.26 | 4.19 | 17.1 | 14.8 | 2.2 | 0.2 | 0.0474 | -8.3 |
| 7 | 0.2859 | -714.91 | 4.19 | 18.5 | 14.8 | 3.6 | 0.2 | 0.0474 | -7.0 |
| | | | | | | | 17.7 | 1.2 | |

Ia250b

T(K) = 523.95 p(MPa) = 28.31 ACp(J/K/molal**0.5)= 291.54

Ms(g/mol)= 586.12 dw(kg/m3)= 823.06

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.490728E+03 0.573358E+02 11.7

0.585012E-04 0.140470E-04 24.0

0.606052E-03 0.883078E-04 14.6

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 3.66 st.w.dev.= 0.29

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

-.192833E+03 -.166203E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.490756E+03 0.585050E-04 0.606007E-03 0.000000E+00 3.66

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| -8 | 0.0239 | -101.35 | 0.89 | -17.1 | 12.9 | 68.4 | 5.3 | 0.0465 | -93.9 |
| 1 | 0.0476 | -163.25 | 1.18 | -9.6 | 12.8 | -2.8 | -0.2 | 0.0482 | -71.4 |
| 2 | 0.0476 | -162.89 | 1.18 | -1.8 | 12.7 | 5.0 | 0.4 | 0.0482 | -67.5 |
| 7 | 0.0476 | -163.23 | 1.18 | -9.2 | 12.8 | -2.3 | -0.2 | 0.0482 | -71.1 |
| 3 | 0.1431 | -377.64 | 2.20 | 99.9 | 12.6 | -2.1 | -0.2 | 0.0475 | 41.9 |
| 4 | 0.1431 | -377.08 | 2.19 | 104.2 | 12.5 | 2.1 | 0.2 | 0.0475 | 45.1 |
| 5 | 0.2863 | -656.24 | 3.55 | 149.7 | 12.5 | 1.8 | 0.1 | 0.0478 | 109.3 |
| 6 | 0.2863 | -657.11 | 3.56 | 146.1 | 12.5 | -1.8 | -0.1 | 0.0478 | 106.2 |
| | | | | | | | 3.7 | 0.3 | |

Ia300a

T(K) = 573.85 p(MPa) = 10.49 ACp(J/K/molal**0.5)= 1537.14

Ms(g/mol)= 586.12 dw(kg/m3)= 714.88

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.293842E+04 0.198317E+03 6.7

0.264856E-04 0.525019E-04 198.2

0.486231E-02 0.293061E-03 6.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 27.46 st.w.dev.= 0.96

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

-.121358E+04 0.518780E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.294075E+04 0.276415E-04 0.485438E-02 0.000000E+00 27.45

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|---------|-------------------|-------|--------|--------|---------|
| -12 | 0.0098 | -127.21 | 1.47 | -1265.3 | 26.3 | 284.7 | 10.8 | 0.0470 | -988.5 |
| -13 | 0.0098 | -127.07 | 1.47 | -1251.4 | 26.2 | 298.7 | 11.4 | 0.0470 | -986.1 |
| -14 | 0.0098 | -126.87 | 1.47 | -1230.2 | 26.2 | 319.8 | 12.2 | 0.0470 | -982.4 |
| 1 | 0.0239 | -188.35 | 1.92 | -1245.2 | 27.9 | -4.2 | -0.1 | 0.0465 | -1038.3 |

| | | | | | | | | | |
|-------|--------|----------|------|---------|------|-------|------|--------|---------|
| 2 | 0.0239 | -188.16 | 1.92 | -1237.2 | 27.8 | 3.8 | 0.1 | 0.0465 | -1035.6 |
| 10 | 0.0239 | -187.79 | 1.91 | -1221.4 | 27.7 | 19.6 | 0.7 | 0.0465 | -1030.3 |
| 11 | 0.0239 | -187.55 | 1.91 | -1211.1 | 27.7 | 29.9 | 1.1 | 0.0465 | -1026.8 |
| 3 | 0.0480 | -288.96 | 2.66 | -1122.9 | 28.7 | -46.0 | -1.6 | 0.0480 | -1025.5 |
| 4 | 0.0480 | -288.62 | 2.66 | -1115.5 | 28.7 | -38.7 | -1.3 | 0.0480 | -1021.9 |
| 5 | 0.1431 | -633.87 | 5.12 | -912.0 | 29.3 | 22.6 | 0.8 | 0.0475 | -916.3 |
| 6 | 0.1431 | -633.74 | 5.12 | -911.1 | 29.3 | 23.5 | 0.8 | 0.0475 | -915.7 |
| 7 | 0.2859 | -1054.45 | 7.90 | -707.8 | 27.8 | -3.1 | -0.1 | 0.0474 | -739.4 |
| 8 | 0.2859 | -1054.63 | 7.90 | -708.6 | 27.8 | -3.9 | -0.1 | 0.0474 | -740.0 |
| 9 | 0.2859 | -1054.80 | 7.90 | -709.3 | 27.8 | -4.6 | -0.2 | 0.0474 | -740.6 |
| ----- | | | | | | | | | |
| | | | | | | 27.5 | 1.0 | | |

La300b

T(K) = 573.86 p(MPa) = 27.71 ACp(J/K/molal**0.5)= 768.81

Ms(g/mol)= 586.12 dw(kg/m3)= 746.09

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.134091E+04 0.122337E+03 9.1

0.325099E-04 0.313678E-04 96.5

0.227019E-02 0.182204E-03 8.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 18.62 st.w.dev.= 0.99

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

-.593626E+03 0.158724E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.134185E+04 0.328792E-04 0.226746E-02 0.000000E+00 18.62

| N.e. | m | dCp | erCp | Cpap | erCpap | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|-------|--------|---------|------|--------|---------|-------|--------|--------|--------|
| | mol/kg | J/K/kg | | | J/K/mol | | | | |
| ----- | | | | | | | | | |
| 1 | 0.0239 | -136.36 | 1.28 | -437.7 | 18.6 | 22.9 | 1.2 | 0.0465 | -446.0 |
| 2 | 0.0239 | -136.40 | 1.28 | -439.6 | 18.6 | 20.9 | 1.1 | 0.0465 | -446.6 |
| -14 | 0.0239 | -137.99 | 1.30 | -507.7 | 18.9 | -47.1 | -2.5 | 0.0465 | -469.7 |
| 3 | 0.0476 | -211.17 | 1.72 | -346.7 | 18.6 | 14.8 | 0.8 | 0.0482 | -397.6 |
| 4 | 0.0476 | -212.31 | 1.73 | -371.5 | 18.7 | -10.0 | -0.5 | 0.0482 | -410.0 |
| 11 | 0.0476 | -212.30 | 1.73 | -371.1 | 18.7 | -9.6 | -0.5 | 0.0482 | -409.8 |
| 12 | 0.0476 | -212.34 | 1.73 | -372.1 | 18.7 | -10.6 | -0.6 | 0.0482 | -410.3 |
| 13 | 0.0476 | -212.97 | 1.74 | -385.8 | 18.8 | -24.3 | -1.3 | 0.0482 | -417.1 |
| 15 | 0.0476 | -213.35 | 1.75 | -393.9 | 18.9 | -32.4 | -1.7 | 0.0482 | -421.1 |
| -16 | 0.0924 | -365.36 | 2.65 | 33.4 | 14.8 | 332.4 | 22.4 | 0.0988 | -189.1 |
| -17 | 0.0924 | -365.67 | 2.65 | 29.8 | 14.8 | 328.9 | 22.2 | 0.0988 | -190.8 |
| -18 | 0.0924 | -365.40 | 2.65 | 33.0 | 14.8 | 332.0 | 22.4 | 0.0988 | -189.3 |
| 5 | 0.1431 | -480.43 | 3.31 | -246.7 | 19.0 | 14.9 | 0.8 | 0.0475 | -297.1 |
| 6 | 0.1431 | -479.67 | 3.30 | -240.8 | 18.9 | 20.7 | 1.1 | 0.0475 | -292.7 |
| 7 | 0.1431 | -482.15 | 3.34 | -259.8 | 19.1 | 1.8 | 0.1 | 0.0475 | -306.9 |
| 8 | 0.2863 | -820.85 | 5.28 | -154.0 | 18.6 | -3.2 | -0.2 | 0.0478 | -196.1 |
| 9 | 0.2863 | -821.20 | 5.28 | -155.4 | 18.6 | -4.6 | -0.2 | 0.0478 | -197.3 |
| 10 | 0.2863 | -820.63 | 5.27 | -153.0 | 18.5 | -2.2 | -0.1 | 0.0478 | -195.3 |
| ----- | | | | | | | | | |
| | | | | | | 18.6 | 1.0 | | |

I.3.3.2. Triflate de néodyme**Nd50a**

T(K) = 322.79 p(MPa) = 1.90 ACp(J/K/molal**0.5)= 39.74

Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 988.97

correlation equation Pitzer

```

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
0.479978E+03      0.141553E+02      2.9
0.122780E-03      0.140804E-04      11.5
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(J/K/mol)= 10.68      st.w.dev.= 0.32
param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid
0.183315E+03      0.312225E-04      0.000000E+00      0.000000E+00      150.08
param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.483951E+03      0.126267E-03      0.000000E+00      0.000000E+00      10.27

```

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| 1 | 0.0250 | -47.34 | 0.99 | 556.1 | 39.3 | 16.3 | 0.4 | 0.0004 | 549.7 |
| 2 | 0.0250 | -47.41 | 0.99 | 553.2 | 39.3 | 13.3 | 0.3 | 0.0004 | 546.8 |
| 3 | 0.0500 | -93.93 | 1.53 | 542.9 | 31.0 | -5.5 | -0.2 | 0.0009 | 536.8 |
| 4 | 0.0500 | -93.68 | 1.53 | 548.0 | 31.0 | -0.4 | 0.0 | 0.0009 | 541.8 |
| 5 | 0.1500 | -268.44 | 3.84 | 527.9 | 27.4 | -7.3 | -0.3 | 0.0025 | 522.4 |
| 6 | 0.1500 | -268.99 | 3.84 | 523.9 | 27.4 | -11.3 | -0.4 | 0.0025 | 518.5 |
| 7 | 0.3000 | -507.38 | 6.63 | 483.5 | 25.6 | 4.4 | 0.2 | 0.0045 | 479.1 |
| 8 | 0.3000 | -507.65 | 6.63 | 482.5 | 25.7 | 3.4 | 0.1 | 0.0045 | 478.1 |
| | | | | | | 10.7 | 0.3 | | |

Nd50b

```

T(K)= 322.85 p(MPa)= 28.10 ACp(J/K/molal**0.5)= 37.26
Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 1000.02
correlation equation Pitzer
param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
0.501372E+03      0.113771E+02      2.3
0.117431E-03      0.120752E-04      10.3
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(J/K/mol)= 9.38      st.w.dev.= 0.32
param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid
0.192236E+03      0.338849E-04      0.000000E+00      0.000000E+00      150.08
param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.503475E+03      0.119455E-03      0.000000E+00      0.000000E+00      9.24

```

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| 1 | 0.0250 | -46.47 | 0.85 | 557.4 | 34.1 | 0.2 | 0.0 | 0.0004 | 551.2 |
| 2 | 0.0250 | -46.27 | 0.85 | 565.7 | 34.0 | 8.5 | 0.2 | 0.0004 | 559.3 |
| 3 | 0.0250 | -46.11 | 0.85 | 572.3 | 34.0 | 15.0 | 0.4 | 0.0004 | 565.7 |
| 4 | 0.0500 | -91.40 | 1.43 | 561.3 | 28.9 | -3.7 | -0.1 | 0.0009 | 555.0 |
| 5 | 0.0500 | -91.17 | 1.43 | 566.0 | 28.9 | 1.1 | 0.0 | 0.0009 | 559.7 |
| 6 | 0.1500 | -262.13 | 3.71 | 540.4 | 26.5 | -11.0 | -0.4 | 0.0025 | 534.8 |
| 7 | 0.1500 | -262.24 | 3.71 | 539.6 | 26.5 | -11.8 | -0.4 | 0.0025 | 534.0 |
| 8 | 0.2999 | -494.23 | 6.42 | 501.7 | 24.8 | 4.8 | 0.2 | 0.0045 | 497.2 |
| 9 | 0.2999 | -494.31 | 6.42 | 501.4 | 24.8 | 4.4 | 0.2 | 0.0045 | 496.8 |
| | | | | | | 9.4 | 0.3 | | |

Nd100a

```

T(K)= 374.08 p(MPa)= 1.35 ACp(J/K/molal**0.5)= 60.56
Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 958.29
correlation equation Pitzer

```

```

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
0.375995E+03      0.191963E+02      5.1
0.105416E-03      0.146434E-04      13.9
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(J/K/mol)= 17.06      st.w.dev.= 1.04
param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid
0.161678E+03      0.250972E-04      0.000000E+00      0.000000E+00      150.08
param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.385002E+03      0.111689E-03      0.000000E+00      0.000000E+00      15.85

```

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| 1 | 0.0252 | -49.50 | 0.53 | 502.8 | 21.2 | 29.4 | 1.4 | 0.0002 | 499.7 |
| 2 | 0.0252 | -49.58 | 0.53 | 499.3 | 21.3 | 25.9 | 1.2 | 0.0002 | 496.2 |
| -3 | 0.0252 | -48.61 | 0.53 | 538.7 | 21.1 | 65.3 | 3.1 | 0.0002 | 535.2 |
| 4 | 0.0500 | -97.17 | 0.75 | 496.5 | 15.2 | 4.3 | 0.3 | 0.0005 | 493.4 |
| 5 | 0.0500 | -97.29 | 0.75 | 494.0 | 15.2 | 1.8 | 0.1 | 0.0005 | 490.9 |
| 6 | 0.0500 | -97.25 | 0.75 | 494.7 | 15.2 | 2.5 | 0.2 | 0.0005 | 491.7 |
| 7 | 0.1456 | -269.78 | 1.68 | 483.9 | 12.5 | -12.7 | -1.0 | 0.0013 | 481.1 |
| 8 | 0.1456 | -270.31 | 1.69 | 479.9 | 12.5 | -16.7 | -1.3 | 0.0013 | 477.2 |
| 9 | 0.1456 | -269.93 | 1.68 | 482.8 | 12.5 | -13.9 | -1.1 | 0.0013 | 480.0 |
| 10 | 0.2999 | -519.67 | 2.91 | 456.1 | 11.3 | 10.3 | 0.9 | 0.0024 | 453.7 |
| 11 | 0.2999 | -521.03 | 2.92 | 450.7 | 11.4 | 4.9 | 0.4 | 0.0024 | 448.4 |
| | | | | | | 17.1 | 1.0 | | |

Nd100b

```

T(K)= 374.22 p(MPa)= 28.45 ACp(J/K/molal**0.5)= 54.93
Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 970.44
correlation equation Pitzer
param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
0.405497E+03      0.130636E+02      3.2
0.978527E-04      0.831474E-05      8.5
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(J/K/mol)= 14.29      st.w.dev.= 0.20
param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid
0.169541E+03      0.186935E-04      0.000000E+00      0.000000E+00      150.08
param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.417412E+03      0.105270E-03      0.000000E+00      0.000000E+00      10.83

```

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| 9 | 0.0100 | -19.67 | 1.85 | 487.4 | 182.6 | 18.0 | 0.1 | 0.0002 | 481.9 |
| 10 | 0.0100 | -19.59 | 1.85 | 496.1 | 182.6 | 26.7 | 0.1 | 0.0002 | 490.5 |
| 1 | 0.0250 | -48.57 | 1.95 | 495.4 | 77.8 | 2.1 | 0.0 | 0.0004 | 489.8 |
| -2 | 0.0250 | -47.28 | 1.95 | 547.8 | 77.7 | 54.6 | 0.7 | 0.0004 | 541.3 |
| 3 | 0.0500 | -95.04 | 2.27 | 509.2 | 46.0 | -0.8 | 0.0 | 0.0009 | 503.5 |
| 4 | 0.0500 | -94.19 | 2.27 | 526.8 | 46.0 | 16.7 | 0.4 | 0.0009 | 520.7 |
| 5 | 0.1500 | -270.23 | 4.16 | 504.5 | 29.7 | -7.2 | -0.2 | 0.0025 | 499.2 |
| 6 | 0.1500 | -270.17 | 4.16 | 505.0 | 29.7 | -6.7 | -0.2 | 0.0025 | 499.6 |
| 7 | 0.2999 | -509.08 | 6.62 | 466.3 | 25.6 | 2.4 | 0.1 | 0.0045 | 461.9 |
| 8 | 0.2999 | -509.19 | 6.62 | 465.9 | 25.6 | 1.9 | 0.1 | 0.0045 | 461.5 |
| | | | | | | 14.3 | 0.2 | | |

Nd150a**T(K)= 424.00 p(MPa)= 10.62** ACp(J/K/molal**0.5)= 94.18

Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 921.92

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.166789E+03 0.494006E+02 29.6

0.105495E-03 0.303305E-04 28.8

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 75.35 st.w.dev.= 1.34

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.113484E+03 0.180931E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.194710E+03 0.120886E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 72.16

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| 1 | 0.0100 | -21.55 | 0.62 | 370.8 | 60.9 | 92.2 | 1.5 | 0.0002 | 366.4 |
| 2 | 0.0100 | -23.06 | 0.62 | 218.3 | 61.2 | -60.4 | -1.0 | 0.0002 | 216.5 |
| 3 | 0.0100 | -20.46 | 0.61 | 480.8 | 60.7 | 202.1 | 3.3 | 0.0002 | 474.4 |
| 4 | 0.0250 | -54.68 | 0.96 | 319.3 | 38.3 | -3.5 | -0.1 | 0.0004 | 315.8 |
| 5 | 0.0250 | -54.01 | 0.96 | 346.4 | 38.2 | 23.6 | 0.6 | 0.0004 | 342.4 |
| 6 | 0.0500 | -107.67 | 1.66 | 321.0 | 33.5 | -36.4 | -1.1 | 0.0009 | 317.5 |
| 7 | 0.0500 | -107.02 | 1.65 | 334.4 | 33.5 | -22.9 | -0.7 | 0.0009 | 330.7 |
| 8 | 0.1500 | -300.25 | 4.23 | 358.4 | 30.2 | -24.4 | -0.8 | 0.0025 | 354.5 |
| 9 | 0.1500 | -299.00 | 4.23 | 367.5 | 30.2 | -15.3 | -0.5 | 0.0025 | 363.5 |
| 10 | 0.1500 | -298.98 | 4.23 | 367.6 | 30.2 | -15.2 | -0.5 | 0.0025 | 363.6 |
| 11 | 0.2999 | -557.25 | 6.91 | 348.8 | 26.7 | 14.1 | 0.5 | 0.0045 | 345.4 |
| 12 | 0.2999 | -557.94 | 6.91 | 346.1 | 26.7 | 11.4 | 0.4 | 0.0045 | 342.7 |
| | | | | | | 75.4 | 1.3 | | |

Nd150b**T(K)= 423.99 p(MPa)= 28.66** ACp(J/K/molal**0.5)= 85.15

Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 931.47

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.240875E+03 0.341818E+02 14.2

0.102315E-03 0.193825E-04 18.9

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 24.68 st.w.dev.= 0.71

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.131935E+03 0.225201E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.250007E+03 0.107195E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 23.75

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| -1 | 0.0250 | -53.67 | 1.06 | 330.0 | 42.5 | -50.4 | -1.2 | 0.0004 | 326.7 |
| 2 | 0.0250 | -51.54 | 1.06 | 416.5 | 42.2 | 36.1 | 0.9 | 0.0004 | 411.6 |
| 9 | 0.0250 | -51.77 | 1.06 | 407.2 | 42.3 | 26.8 | 0.6 | 0.0004 | 402.5 |
| 3 | 0.0500 | -102.19 | 1.67 | 403.6 | 33.7 | -6.5 | -0.2 | 0.0009 | 399.0 |
| 4 | 0.0500 | -101.71 | 1.66 | 413.5 | 33.7 | 3.4 | 0.1 | 0.0009 | 408.7 |
| 5 | 0.1500 | -290.04 | 4.13 | 402.3 | 29.5 | -24.5 | -0.8 | 0.0025 | 398.0 |
| 6 | 0.1500 | -290.52 | 4.14 | 398.9 | 29.5 | -28.0 | -0.9 | 0.0025 | 394.6 |
| 7 | 0.2999 | -540.87 | 6.91 | 383.0 | 26.8 | 8.9 | 0.3 | 0.0045 | 379.3 |

| | | | | | | | | | |
|---|--------|---------|------|-------|------|------|------|--------|-------|
| 8 | 0.2999 | -540.38 | 6.91 | 384.9 | 26.7 | 10.8 | 0.4 | 0.0045 | 381.2 |
| | | | | | | | 24.7 | 0.7 | |

Nd200a

T(K)= 473.27 p(MPa)= 2.90 ACp(J/K/molal**0.5)= 185.58

Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 865.63

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.274318E+03 0.358621E+02 13.1

0.134606E-03 0.161206E-04 12.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 63.27 st.w.dev.= 2.30

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.433891E+01 0.193811E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.224127E+03 0.155811E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 47.11

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| 13 | 0.0099 | -25.57 | 0.49 | 66.2 | 48.5 | 117.5 | 2.4 | 0.0002 | 64.7 |
| 14 | 0.0099 | -25.74 | 0.49 | 49.6 | 48.5 | 100.8 | 2.1 | 0.0002 | 48.5 |
| 15 | 0.0099 | -25.73 | 0.49 | 50.0 | 48.5 | 101.3 | 2.1 | 0.0002 | 49.0 |
| 16 | 0.0099 | -25.90 | 0.49 | 33.0 | 48.6 | 84.3 | 1.7 | 0.0002 | 32.4 |
| 5 | 0.0252 | -64.30 | 0.57 | 79.7 | 22.3 | 36.6 | 1.6 | 0.0006 | 78.0 |
| 6 | 0.0252 | -64.36 | 0.57 | 77.1 | 22.4 | 34.0 | 1.5 | 0.0006 | 75.5 |
| 7 | 0.0252 | -64.49 | 0.57 | 72.2 | 22.4 | 29.0 | 1.3 | 0.0006 | 70.6 |
| 11 | 0.0252 | -64.48 | 0.57 | 72.3 | 22.4 | 29.1 | 1.3 | 0.0006 | 70.8 |
| 12 | 0.0252 | -64.40 | 0.57 | 75.5 | 22.4 | 32.4 | 1.4 | 0.0006 | 73.9 |
| -8 | 0.0505 | -118.27 | 0.70 | 254.1 | 13.8 | 133.9 | 9.7 | 0.0012 | 248.3 |
| 9 | 0.0505 | -125.69 | 0.77 | 102.6 | 15.4 | -17.6 | -1.1 | 0.0012 | 100.4 |
| 10 | 0.0505 | -125.46 | 0.77 | 107.3 | 15.4 | -12.9 | -0.8 | 0.0012 | 105.0 |
| 3 | 0.1509 | -347.44 | 1.63 | 158.6 | 11.5 | -46.9 | -4.1 | 0.0035 | 155.3 |
| 4 | 0.1509 | -347.43 | 1.63 | 158.6 | 11.5 | -46.9 | -4.1 | 0.0035 | 155.3 |
| 1 | 0.3020 | -636.04 | 2.62 | 182.0 | 10.0 | 18.5 | 1.8 | 0.0065 | 178.6 |
| 2 | 0.3020 | -636.68 | 2.63 | 179.5 | 10.1 | 16.0 | 1.6 | 0.0065 | 176.1 |
| | | | | | | | 63.3 | 2.3 | |

Nd200b

T(K)= 474.20 p(MPa)= 28.49 ACp(J/K/molal**0.5)= 146.64

Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 882.56

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.193248E+03 0.127709E+02 6.6

0.825963E-04 0.561958E-05 6.8

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 10.67 st.w.dev.= 0.78

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.255181E+02 0.446403E-05 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.190781E+03 0.837086E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 10.52

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| 7 | 0.0251 | -62.85 | 0.59 | 52.4 | 23.2 | -11.3 | -0.5 | 0.0006 | 51.8 |
| 8 | 0.0251 | -62.30 | 0.58 | 74.6 | 23.1 | 10.9 | 0.5 | 0.0006 | 73.5 |
| 1 | 0.0252 | -62.90 | 0.59 | 63.1 | 23.1 | -1.2 | -0.1 | 0.0006 | 62.2 |
| 9 | 0.0503 | -119.88 | 0.76 | 141.5 | 15.1 | 10.0 | 0.7 | 0.0012 | 138.8 |
| 10 | 0.0503 | -120.33 | 0.76 | 132.3 | 15.2 | 0.8 | 0.1 | 0.0012 | 129.8 |
| 2 | 0.0505 | -119.76 | 0.75 | 150.8 | 15.0 | 19.1 | 1.3 | 0.0012 | 148.0 |
| 11 | 0.1499 | -326.40 | 1.47 | 223.2 | 10.5 | -1.8 | -0.2 | 0.0035 | 219.0 |
| 3 | 0.1509 | -329.81 | 1.50 | 213.1 | 10.6 | -12.3 | -1.2 | 0.0035 | 209.0 |
| 4 | 0.1509 | -329.50 | 1.50 | 215.3 | 10.6 | -10.1 | -1.0 | 0.0035 | 211.2 |
| 5 | 0.3020 | -602.82 | 2.35 | 239.1 | 9.0 | 7.3 | 0.8 | 0.0065 | 234.8 |
| 6 | 0.3020 | -604.76 | 2.38 | 231.5 | 9.1 | -0.3 | 0.0 | 0.0065 | 227.4 |
| | | | | | | | 10.7 | 0.8 | |

Nd250a

T(K) = 524.18 p(MPa) = 10.40 ACp(J/K/molal**0.5)= 397.37

Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 804.75

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.701145E+03 0.662280E+02 9.4

0.281760E-04 0.261080E-04 92.7

0.129187E-02 0.135364E-03 10.5

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 8.99 st.w.dev.= 0.47

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

-.234967E+03 0.145940E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.703011E+03 0.302506E-04 0.128131E-02 0.000000E+00 8.95

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|--------|-------------------|-------|--------|--------|--------|
| 1 | 0.0238 | -114.38 | 1.34 | -237.7 | 18.7 | -11.6 | -0.6 | 0.0496 | -185.1 |
| 2 | 0.0238 | -113.69 | 1.34 | -208.2 | 18.6 | 17.9 | 1.0 | 0.0496 | -175.5 |
| 3 | 0.0477 | -177.94 | 1.72 | -164.2 | 18.9 | -2.1 | -0.1 | 0.0466 | -163.0 |
| 4 | 0.0477 | -178.03 | 1.72 | -166.2 | 18.9 | -4.0 | -0.2 | 0.0466 | -164.0 |
| 5 | 0.0477 | -178.05 | 1.72 | -166.6 | 18.9 | -4.4 | -0.2 | 0.0466 | -164.2 |
| 6 | 0.1433 | -421.03 | 4.03 | -79.5 | 23.0 | 7.2 | 0.3 | 0.0477 | -99.9 |
| 7 | 0.1433 | -421.63 | 4.03 | -84.1 | 23.1 | 2.6 | 0.1 | 0.0477 | -103.3 |
| 8 | 0.1433 | -422.21 | 4.04 | -88.5 | 23.1 | -1.8 | -0.1 | 0.0477 | -106.6 |
| 9 | 0.2874 | -733.41 | 8.65 | -21.8 | 30.4 | -1.0 | 0.0 | 0.0478 | -41.6 |
| 10 | 0.2874 | -733.89 | 8.65 | -23.8 | 30.4 | -2.9 | -0.1 | 0.0478 | -43.3 |
| | | | | | | | 9.0 | 0.5 | |

Nd250b

T(K) = 523.96 p(MPa) = 28.40 ACp(J/K/molal**0.5)= 291.22

Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 823.12

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.432941E+03 0.597935E+02 13.8

0.220214E-04 0.280984E-04 127.6

0.881451E-03 0.140123E-03 15.9

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 10.60 st.w.dev.= 0.62

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

-.192833E+03 -.166203E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08
 param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
 -.434131E+03 0.234681E-04 0.874334E-03 0.000000E+00 10.59

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|--------|
| 1 | 0.0239 | -104.42 | 1.19 | -85.9 | 17.0 | -14.2 | -0.8 | 0.0477 | -117.1 |
| 2 | 0.0239 | -104.22 | 1.19 | -77.5 | 16.9 | -5.8 | -0.3 | 0.0477 | -114.3 |
| -11 | 0.0239 | -102.25 | 1.17 | 6.6 | 16.7 | 78.3 | 4.7 | 0.0477 | -86.2 |
| 14 | 0.0239 | -103.80 | 1.18 | -59.5 | 16.9 | 12.2 | 0.7 | 0.0477 | -108.3 |
| 15 | 0.0239 | -103.79 | 1.18 | -59.1 | 16.9 | 12.5 | 0.7 | 0.0477 | -108.2 |
| -12 | 0.0477 | -160.93 | 1.52 | 44.3 | 16.7 | 61.2 | 3.7 | 0.0466 | -43.5 |
| 13 | 0.0477 | -163.95 | 1.55 | -21.1 | 17.0 | -4.2 | -0.2 | 0.0466 | -76.6 |
| 3 | 0.0480 | -164.83 | 1.56 | -3.3 | 16.9 | 13.3 | 0.8 | 0.0480 | -67.9 |
| 4 | 0.0480 | -166.30 | 1.58 | -34.9 | 17.0 | -18.3 | -1.1 | 0.0480 | -83.7 |
| 5 | 0.0480 | -165.40 | 1.57 | -15.5 | 16.9 | 1.1 | 0.1 | 0.0480 | -74.0 |
| 6 | 0.1433 | -387.11 | 3.64 | 54.2 | 20.8 | -2.3 | -0.1 | 0.0477 | 7.5 |
| 7 | 0.1433 | -386.03 | 3.63 | 62.4 | 20.7 | 6.0 | 0.3 | 0.0477 | 13.7 |
| 8 | 0.1433 | -386.51 | 3.63 | 58.8 | 20.8 | 2.3 | 0.1 | 0.0477 | 11.0 |
| 9 | 0.2874 | -671.74 | 7.99 | 115.3 | 28.0 | -0.7 | 0.0 | 0.0478 | 79.9 |
| 10 | 0.2874 | -672.14 | 7.99 | 113.7 | 28.1 | -2.4 | -0.1 | 0.0478 | 78.5 |
| | | | | | | 10.6 | 0.6 | | |

Nd300a

T(K)= 573.85 p(MPa)= 10.45 ACp(J/K/molal**0.5)= 1540.88
 Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 714.78
 correlation equation Pitzer
 param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
 -.258013E+04 0.419205E+03 16.2
 -.129600E-03 0.151901E-03 117.2
 0.599054E-02 0.768665E-03 12.8
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 st.dev.(J/K/mol)= 98.07 st.w.dev.= 2.76
 param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid
 -.121358E+04 0.518780E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08
 param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
 -.260052E+04 -.986066E-04 0.583931E-02 0.000000E+00 96.86

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|-------|---------|-------------------|--------|--------|--------|---------|
| 11 | 0.0096 | -128.07 | 1.87 | -1222.8 | 32.9 | 76.8 | 2.3 | 0.0481 | -976.5 |
| 12 | 0.0096 | -128.02 | 1.87 | -1217.3 | 32.9 | 82.2 | 2.5 | 0.0481 | -975.6 |
| 13 | 0.0096 | -128.11 | 1.87 | -1226.4 | 32.9 | 73.1 | 2.2 | 0.0481 | -977.1 |
| 1 | 0.0238 | -192.48 | 2.35 | -1194.2 | 32.7 | -107.5 | -3.3 | 0.0496 | -1011.4 |
| 2 | 0.0238 | -192.23 | 2.35 | -1183.8 | 32.7 | -97.1 | -3.0 | 0.0496 | -1008.0 |
| 3 | 0.0477 | -286.76 | 3.09 | -1118.8 | 33.9 | -82.9 | -2.4 | 0.0466 | -1026.0 |
| 4 | 0.0477 | -286.99 | 3.09 | -1123.7 | 33.9 | -87.9 | -2.6 | 0.0466 | -1028.5 |
| 5 | 0.1433 | -638.53 | 6.75 | -912.2 | 38.6 | 136.8 | 3.5 | 0.0477 | -916.2 |
| 6 | 0.1433 | -638.59 | 6.75 | -912.6 | 38.6 | 136.4 | 3.5 | 0.0477 | -916.5 |
| 7 | 0.2874 | -1076.05 | 13.37 | -750.4 | 47.0 | -22.3 | -0.5 | 0.0478 | -775.7 |
| 8 | 0.2874 | -1085.56 | 13.45 | -789.3 | 47.2 | -61.2 | -1.3 | 0.0478 | -809.1 |
| 9 | 0.2874 | -1076.91 | 13.38 | -753.9 | 47.0 | -25.8 | -0.5 | 0.0478 | -778.7 |
| 10 | 0.2874 | -1075.32 | 13.36 | -747.4 | 46.9 | -19.3 | -0.4 | 0.0478 | -773.1 |
| | | | | | | 98.1 | 2.8 | | |

Nd300b

T(K)= 573.84 p(MPa)= 27.48 ACp(J/K/molal**0.5)= 773.88

Ms(g/mol)= 591.45 dw(kg/m3)= 745.77

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.141446E+04 0.322682E+02 2.3

0.395907E-04 0.954332E-05 24.1

0.222922E-02 0.507590E-04 2.3

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 4.91 st.w.dev.= 0.20

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

-.593626E+03 0.158724E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.141522E+04 0.403434E-04 0.222554E-02 0.000000E+00 4.90

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|--------|-------------------|-------|--------|--------|--------|
| -7 | 0.0238 | -142.65 | 1.72 | -541.6 | 23.9 | -23.6 | -1.0 | 0.0496 | -476.5 |
| 8 | 0.0238 | -142.06 | 1.72 | -516.0 | 23.9 | 2.0 | 0.1 | 0.0496 | -468.2 |
| 9 | 0.0238 | -141.96 | 1.71 | -512.0 | 23.9 | 6.0 | 0.3 | 0.0496 | -466.9 |
| 1 | 0.0477 | -214.49 | 2.19 | -419.9 | 24.0 | -8.4 | -0.4 | 0.0466 | -434.3 |
| 2 | 0.0477 | -214.38 | 2.19 | -417.5 | 24.0 | -6.1 | -0.3 | 0.0466 | -433.1 |
| 10 | 0.0970 | -362.39 | 3.50 | -332.7 | 25.7 | 5.5 | 0.2 | 0.0481 | -370.7 |
| 11 | 0.0970 | -362.99 | 3.50 | -339.3 | 25.7 | -1.1 | 0.0 | 0.0481 | -375.1 |
| 12 | 0.0970 | -362.80 | 3.50 | -337.2 | 25.7 | 1.0 | 0.0 | 0.0481 | -373.7 |
| 3 | 0.1433 | -491.65 | 4.83 | -299.1 | 27.6 | 2.5 | 0.1 | 0.0477 | -336.2 |
| 4 | 0.1433 | -491.80 | 4.83 | -300.3 | 27.6 | 1.3 | 0.0 | 0.0477 | -337.1 |
| 5 | 0.2874 | -839.00 | 9.57 | -192.1 | 33.6 | -0.8 | 0.0 | 0.0478 | -228.6 |
| 6 | 0.2874 | -839.26 | 9.57 | -193.2 | 33.6 | -1.8 | -0.1 | 0.0478 | -229.5 |
| | | | | | 4.9 | 0.2 | | | |

I.3.3.3. Triflate de gadolinium**Gd50a**

T(K)= 322.89 p(MPa)= 2.00 ACp(J/K/molal**0.5)= 39.76

Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 988.97

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.515507E+03 0.192900E+02 3.7

0.129405E-03 0.197119E-04 15.2

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 14.39 st.w.dev.= 0.48

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.183315E+03 0.312225E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.519351E+03 0.132876E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 14.11

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| 1 | 0.0252 | -47.99 | 0.84 | 595.1 | 33.3 | 20.4 | 0.6 | 0.0003 | 590.3 |
| 2 | 0.0252 | -48.05 | 0.84 | 592.8 | 33.3 | 18.1 | 0.5 | 0.0003 | 588.0 |
| 3 | 0.0504 | -95.50 | 1.40 | 576.0 | 28.3 | -6.4 | -0.2 | 0.0006 | 571.4 |
| 4 | 0.0504 | -95.48 | 1.40 | 576.4 | 28.3 | -5.9 | -0.2 | 0.0006 | 571.8 |

| | | | | | | | | | |
|---|--------|---------|------|-------|------|-------|------|--------|-------|
| 5 | 0.1510 | -273.10 | 3.64 | 554.0 | 26.1 | -11.3 | -0.4 | 0.0016 | 550.2 |
| 6 | 0.1510 | -273.57 | 3.64 | 550.6 | 26.1 | -14.7 | -0.6 | 0.0016 | 546.8 |
| 7 | 0.3004 | -513.45 | 6.31 | 507.4 | 24.6 | 3.3 | 0.1 | 0.0029 | 504.3 |
| 8 | 0.3004 | -512.21 | 6.30 | 512.3 | 24.6 | 8.1 | 0.3 | 0.0029 | 509.1 |
| | | | | | | | 14.4 | 0.5 | |

Gd50b

T(K) = 322.85 p(MPa) = 28.05 ACp(J/K/molal**0.5)= 37.26

Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 1000.00

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.540883E+03 0.127094E+02 2.3

0.112624E-03 0.127623E-04 11.3

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 9.65 st.w.dev.= 0.32

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.192236E+03 0.338849E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.543727E+03 0.115194E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 9.42

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| 5 | 0.0250 | -46.59 | 0.84 | 603.5 | 33.9 | 6.1 | 0.2 | 0.0003 | 598.6 |
| 6 | 0.0250 | -46.29 | 0.84 | 615.6 | 33.8 | 18.3 | 0.5 | 0.0003 | 610.6 |
| 1 | 0.0504 | -92.44 | 1.38 | 605.2 | 27.8 | -0.6 | 0.0 | 0.0006 | 600.3 |
| 2 | 0.0504 | -92.69 | 1.38 | 600.1 | 27.8 | -5.7 | -0.2 | 0.0006 | 595.3 |
| 3 | 0.1510 | -264.04 | 3.51 | 586.1 | 25.1 | -8.3 | -0.3 | 0.0016 | 582.0 |
| 4 | 0.1510 | -263.98 | 3.51 | 586.5 | 25.1 | -7.9 | -0.3 | 0.0016 | 582.4 |
| 7 | 0.3000 | -494.14 | 5.99 | 547.8 | 23.4 | 3.8 | 0.2 | 0.0029 | 544.4 |
| 8 | 0.3000 | -494.35 | 5.99 | 547.0 | 23.4 | 3.0 | 0.1 | 0.0029 | 543.6 |
| | | | | | | | 9.6 | 0.3 | |

Gd100a

T(K) = 374.08 p(MPa) = 1.36 ACp(J/K/molal**0.5)= 60.56

Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 958.29

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.389123E+03 0.122832E+02 3.2

0.108033E-03 0.903110E-05 8.4

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 11.90 st.w.dev.= 0.56

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.161678E+03 0.250972E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.393489E+03 0.111008E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 11.51

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| 1 | 0.0252 | -51.04 | 0.64 | 495.2 | 25.4 | 9.2 | 0.4 | 0.0002 | 492.6 |
| 2 | 0.0252 | -50.76 | 0.64 | 506.8 | 25.4 | 20.7 | 0.8 | 0.0002 | 504.1 |
| 3 | 0.0252 | -50.84 | 0.64 | 503.2 | 25.4 | 17.1 | 0.7 | 0.0002 | 500.5 |
| 4 | 0.0502 | -99.73 | 1.00 | 503.7 | 20.5 | -0.8 | 0.0 | 0.0003 | 501.7 |
| 5 | 0.0502 | -99.75 | 1.00 | 503.3 | 20.5 | -1.2 | -0.1 | 0.0003 | 501.3 |

| | | | | | | | | | |
|----|--------|---------|------|-------|------|-------|------|--------|-------|
| 6 | 0.0502 | -99.74 | 1.00 | 503.5 | 20.5 | -1.0 | 0.0 | 0.0003 | 501.5 |
| 7 | 0.1501 | -282.93 | 2.50 | 494.7 | 18.0 | -11.4 | -0.6 | 0.0010 | 492.5 |
| 8 | 0.1501 | -283.32 | 2.50 | 492.0 | 18.1 | -14.2 | -0.8 | 0.0010 | 489.8 |
| 9 | 0.1501 | -283.31 | 2.50 | 492.0 | 18.1 | -14.1 | -0.8 | 0.0010 | 489.8 |
| 10 | 0.2999 | -530.83 | 4.23 | 459.3 | 16.5 | 5.9 | 0.4 | 0.0018 | 457.6 |
| 11 | 0.2999 | -531.08 | 4.23 | 458.4 | 16.6 | 4.9 | 0.3 | 0.0018 | 456.6 |
| 12 | 0.2999 | -531.19 | 4.23 | 457.9 | 16.6 | 4.5 | 0.3 | 0.0018 | 456.1 |
| | | | | | | | 11.9 | 0.6 | |

Gd100b

T(K)= 374.22 p(MPa)= 28.33 ACp(J/K/molal**0.5)= 54.96

Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 970.38

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.460608E+03 0.241724E+02 5.2

0.113116E-03 0.173798E-04 15.4

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 26.79 st.w.dev.= 0.55

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.169541E+03 0.186935E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.479849E+03 0.125393E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 22.18

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| 9 | 0.0100 | -19.31 | 0.77 | 575.2 | 77.0 | 51.7 | 0.7 | 0.0001 | 571.2 |
| 10 | 0.0100 | -19.51 | 0.77 | 555.1 | 77.0 | 31.6 | 0.4 | 0.0001 | 551.3 |
| 1 | 0.0250 | -48.02 | 0.98 | 568.8 | 39.4 | 23.1 | 0.6 | 0.0003 | 564.1 |
| -2 | 0.0250 | -40.13 | 0.98 | 889.2 | 39.4 | 343.4 | 8.7 | 0.0003 | 880.6 |
| 3 | 0.0500 | -94.92 | 1.49 | 561.9 | 30.4 | 2.0 | 0.1 | 0.0005 | 558.0 |
| 4 | 0.0500 | -95.15 | 1.49 | 557.1 | 30.5 | -2.8 | -0.1 | 0.0005 | 553.3 |
| 5 | 0.1500 | -272.75 | 3.67 | 534.5 | 26.4 | -16.4 | -0.6 | 0.0016 | 530.7 |
| 6 | 0.1500 | -273.32 | 3.68 | 530.3 | 26.5 | -20.6 | -0.8 | 0.0016 | 526.6 |
| 7 | 0.3000 | -513.76 | 6.29 | 493.8 | 24.5 | 6.7 | 0.3 | 0.0029 | 490.8 |
| 8 | 0.3000 | -513.35 | 6.28 | 495.4 | 24.5 | 8.3 | 0.3 | 0.0029 | 492.3 |
| | | | | | | | 26.8 | 0.6 | |

Gd150a

T(K)= 424.01 p(MPa)= 10.65 ACp(J/K/molal**0.5)= 94.17

Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 921.93

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.150875E+03 0.298636E+02 19.8

0.940054E-04 0.152417E-04 16.2

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 47.91 st.w.dev.= 0.53

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.113484E+03 0.180931E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.170909E+03 0.104358E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 45.27

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|------|-------------------|-------|--------|-----|-------|
|------|-------------|---------------|------|------|-------------------|-------|--------|-----|-------|

| | | | | | | | | | |
|----|--------|---------|------|-------|-------|--------|------|--------|-------|
| -1 | 0.0100 | -26.17 | 2.06 | -42.5 | 205.0 | -306.2 | -1.5 | 0.0001 | -40.9 |
| 2 | 0.0100 | -22.12 | 2.06 | 365.3 | 204.7 | 101.5 | 0.5 | 0.0001 | 362.8 |
| 3 | 0.0250 | -55.91 | 2.16 | 321.2 | 86.8 | 11.7 | 0.1 | 0.0003 | 318.8 |
| 4 | 0.0250 | -54.60 | 2.16 | 374.4 | 86.8 | 64.8 | 0.7 | 0.0003 | 371.3 |
| 11 | 0.0250 | -57.55 | 2.16 | 254.5 | 86.8 | -55.0 | -0.6 | 0.0003 | 252.9 |
| 5 | 0.0500 | -111.01 | 2.51 | 303.0 | 51.3 | -43.6 | -0.8 | 0.0005 | 301.1 |
| 6 | 0.0500 | -107.84 | 2.51 | 368.5 | 51.1 | 21.9 | 0.4 | 0.0005 | 366.0 |
| 12 | 0.0500 | -107.93 | 2.50 | 366.5 | 51.1 | 19.9 | 0.4 | 0.0005 | 364.0 |
| 7 | 0.1500 | -303.07 | 4.46 | 386.7 | 32.1 | 4.4 | 0.1 | 0.0016 | 383.9 |
| 8 | 0.1500 | -305.57 | 4.46 | 368.5 | 32.1 | -13.7 | -0.4 | 0.0016 | 365.9 |
| 9 | 0.3000 | -568.63 | 6.79 | 350.4 | 26.5 | 0.7 | 0.0 | 0.0029 | 348.2 |
| 10 | 0.3000 | -568.25 | 6.78 | 351.9 | 26.5 | 2.2 | 0.1 | 0.0029 | 349.7 |
| | | | | | | | | 47.9 | 0.5 |

Gd150b

T(K) = 423.98 p(MPa) = 28.47 ACp(J/K/molal**0.5)= 85.22

Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 931.38

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.261621E+03 0.274917E+02 10.5

0.992821E-04 0.157241E-04 15.8

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 35.27 st.w.dev.= 0.64

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.131935E+03 0.225201E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.283210E+03 0.110581E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 31.12

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| -1 | 0.0100 | -22.64 | 1.01 | 282.5 | 100.3 | -80.1 | -0.8 | 0.0001 | 281.0 |
| 2 | 0.0100 | -21.02 | 1.00 | 445.3 | 100.1 | 82.8 | 0.8 | 0.0001 | 442.3 |
| -12 | 0.0100 | -22.37 | 1.01 | 309.4 | 100.2 | -53.1 | -0.5 | 0.0001 | 307.7 |
| 3 | 0.0250 | -52.63 | 1.20 | 424.0 | 48.3 | 22.0 | 0.5 | 0.0003 | 420.5 |
| 4 | 0.0250 | -52.49 | 1.20 | 429.6 | 48.3 | 27.6 | 0.6 | 0.0003 | 426.1 |
| 5 | 0.0500 | -103.03 | 1.72 | 437.3 | 35.0 | 4.9 | 0.1 | 0.0005 | 434.2 |
| 6 | 0.0500 | -104.27 | 1.72 | 411.6 | 35.1 | -20.8 | -0.6 | 0.0005 | 408.8 |
| 7 | 0.0500 | -102.56 | 1.72 | 446.8 | 35.0 | 14.4 | 0.4 | 0.0005 | 443.7 |
| 8 | 0.1500 | -291.96 | 3.97 | 437.2 | 28.6 | -14.7 | -0.5 | 0.0016 | 434.0 |
| 9 | 0.1500 | -293.87 | 3.98 | 423.3 | 28.6 | -28.7 | -1.0 | 0.0016 | 420.3 |
| 10 | 0.3000 | -546.25 | 6.53 | 408.2 | 25.5 | 4.9 | 0.2 | 0.0029 | 405.6 |
| 11 | 0.3000 | -544.67 | 6.52 | 414.4 | 25.4 | 11.1 | 0.4 | 0.0029 | 411.7 |
| | | | | | | | | 35.3 | 0.6 |

Gd200a

T(K) = 473.24 p(MPa) = 2.90 ACp(J/K/molal**0.5)= 185.51

Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 865.67

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.243763E+03 0.340266E+02 14.0

0.144758E-03 0.158973E-04 11.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 50.63 st.w.dev.= 1.10

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.433891E+01 0.193811E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.217800E+03 0.156310E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 46.11

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| 12 | 0.0099 | -26.33 | 0.59 | 50.9 | 59.0 | 72.6 | 1.2 | 0.0002 | 50.0 |
| 13 | 0.0099 | -26.28 | 0.59 | 56.6 | 59.0 | 78.3 | 1.3 | 0.0002 | 55.6 |
| 14 | 0.0099 | -26.17 | 0.59 | 67.8 | 59.0 | 89.5 | 1.5 | 0.0002 | 66.6 |
| 15 | 0.0099 | -26.38 | 0.59 | 46.2 | 59.0 | 67.9 | 1.1 | 0.0002 | 45.4 |
| 1 | 0.0248 | -64.46 | 0.99 | 88.6 | 39.5 | 19.5 | 0.5 | 0.0005 | 87.1 |
| 8 | 0.0248 | -64.82 | 0.99 | 73.8 | 39.6 | 4.6 | 0.1 | 0.0005 | 72.5 |
| 9 | 0.0248 | -64.49 | 0.99 | 87.2 | 39.5 | 18.1 | 0.5 | 0.0005 | 85.7 |
| 2 | 0.0497 | -125.54 | 1.73 | 118.8 | 35.3 | -24.5 | -0.7 | 0.0010 | 116.7 |
| 10 | 0.0497 | -125.89 | 1.74 | 111.5 | 35.3 | -31.7 | -0.9 | 0.0010 | 109.6 |
| 11 | 0.0497 | -125.70 | 1.73 | 115.5 | 35.3 | -27.8 | -0.8 | 0.0010 | 113.5 |
| 3 | 0.1487 | -348.66 | 4.34 | 166.1 | 31.3 | -52.5 | -1.7 | 0.0027 | 163.4 |
| 4 | 0.1487 | -348.83 | 4.35 | 164.9 | 31.3 | -53.7 | -1.7 | 0.0027 | 162.2 |
| 5 | 0.2971 | -640.78 | 6.74 | 175.8 | 26.3 | 13.0 | 0.5 | 0.0050 | 173.2 |
| 6 | 0.2971 | -640.44 | 6.73 | 177.2 | 26.3 | 14.4 | 0.5 | 0.0050 | 174.5 |
| 7 | 0.2971 | -640.45 | 6.73 | 177.1 | 26.3 | 14.3 | 0.5 | 0.0050 | 174.5 |
| | | | | | | 50.6 | 1.1 | | |

Gd200b

T(K) = 474.19 p(MPa) = 28.39 ACp(J/K/molal**0.5)= 146.76

Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 882.50

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.179768E+03 0.222762E+02 12.4

0.787803E-04 0.946719E-05 12.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 22.60 st.w.dev.= 0.61

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.255181E+02 0.446403E-05 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.185496E+03 0.762156E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 22.28

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|--------|--------|--------|-------|
| 1 | 0.0248 | -63.95 | 0.99 | 35.3 | 39.8 | -42.3 | -1.1 | 0.0005 | 35.1 |
| -2 | 0.0248 | -65.48 | 1.00 | -27.0 | 40.1 | -104.6 | -2.6 | 0.0005 | -26.0 |
| 9 | 0.0254 | -65.20 | 1.01 | 39.8 | 39.5 | -39.8 | -1.0 | 0.0005 | 39.6 |
| 10 | 0.0254 | -64.26 | 1.00 | 77.2 | 39.4 | -2.4 | -0.1 | 0.0005 | 76.2 |
| 3 | 0.0496 | -119.41 | 1.67 | 169.5 | 34.0 | 23.6 | 0.7 | 0.0010 | 166.9 |
| 4 | 0.0496 | -119.08 | 1.67 | 176.5 | 34.0 | 30.5 | 0.9 | 0.0010 | 173.7 |
| 5 | 0.1487 | -327.07 | 4.03 | 250.6 | 29.0 | 5.8 | 0.2 | 0.0027 | 246.7 |
| 6 | 0.1487 | -326.12 | 4.03 | 257.5 | 29.0 | 12.7 | 0.4 | 0.0027 | 253.5 |
| 11 | 0.1505 | -331.81 | 4.07 | 241.8 | 29.0 | -3.9 | -0.1 | 0.0027 | 238.0 |
| 13 | 0.1505 | -330.94 | 4.07 | 248.0 | 29.0 | 2.4 | 0.1 | 0.0027 | 244.2 |
| 7 | 0.3000 | -606.16 | 5.97 | 259.2 | 23.1 | 0.1 | 0.0 | 0.0051 | 255.4 |
| 8 | 0.3000 | -606.94 | 5.97 | 256.1 | 23.1 | -3.0 | -0.1 | 0.0051 | 252.4 |
| 12 | 0.3000 | -607.23 | 5.97 | 254.9 | 23.1 | -4.2 | -0.2 | 0.0051 | 251.3 |
| | | | | | | 22.6 | 0.6 | | |

Gd250a

T(K) = 524.19 p(MPa) = 10.50 ACp(J/K/molal**0.5)= 396.70

Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 804.84

correlation equation Pitzer

```

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
-.677853E+03      0.162106E+03      23.9
0.147784E-05      0.622963E-04      4215.4
0.143472E-02      0.323527E-03      22.5
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(J/K/mol)= 27.80      st.w.dev.= 1.35
param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid
-.234967E+03 0.145940E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08
param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
-.691438E+03 0.166275E-04 0.135704E-02 0.000000E+00 27.16

```

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|--------|-------------------|-------|--------|--------|--------|
| 1 | 0.0242 | -114.34 | 1.33 | -201.4 | 18.9 | 21.2 | 1.1 | 0.0475 | -174.8 |
| 2 | 0.0242 | -114.29 | 1.33 | -199.4 | 18.9 | 23.2 | 1.2 | 0.0475 | -174.2 |
| 3 | 0.0242 | -114.35 | 1.33 | -201.8 | 18.9 | 20.8 | 1.1 | 0.0475 | -175.0 |
| 4 | 0.0477 | -182.68 | 1.78 | -206.9 | 19.5 | -36.5 | -1.9 | 0.0467 | -184.6 |
| 5 | 0.0477 | -182.68 | 1.78 | -206.9 | 19.5 | -36.5 | -1.9 | 0.0467 | -184.6 |
| 6 | 0.0477 | -182.71 | 1.78 | -207.5 | 19.5 | -37.1 | -1.9 | 0.0467 | -184.9 |
| 10 | 0.1437 | -429.47 | 4.13 | -80.5 | 23.6 | 23.1 | 1.0 | 0.0476 | -100.6 |
| 11 | 0.1437 | -429.48 | 4.13 | -80.6 | 23.6 | 23.0 | 1.0 | 0.0476 | -100.7 |
| 12 | 0.1437 | -429.94 | 4.14 | -84.0 | 23.7 | 19.5 | 0.8 | 0.0476 | -103.3 |
| 13 | 0.1437 | -430.26 | 4.14 | -86.5 | 23.7 | 17.0 | 0.7 | 0.0476 | -105.1 |
| 7 | 0.2872 | -747.11 | 8.83 | -28.2 | 31.2 | -12.2 | -0.4 | 0.0476 | -47.1 |
| 8 | 0.2872 | -747.62 | 8.84 | -30.3 | 31.2 | -14.2 | -0.5 | 0.0476 | -48.9 |
| 9 | 0.2872 | -747.48 | 8.84 | -29.7 | 31.2 | -13.7 | -0.4 | 0.0476 | -48.4 |
| | | | | | | 27.8 | 1.4 | | |

Gd250b

T(K) = 523.95 p(MPa) = 28.37 ACp(J/K/molal**0.5)= 291.30

Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 823.11

correlation equation Pitzer

```

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
-.331170E+03      0.181560E+03      54.8
0.337503E-05      0.789470E-04      2339.2
0.106969E-02      0.416850E-03      39.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(J/K/mol)= 26.21      st.w.dev.= 1.11
param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid
-.192833E+03 -.166203E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08
param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
-.348350E+03 0.219505E-04 0.973054E-03 0.000000E+00 25.32

```

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| -1 | 0.0242 | -100.57 | 1.48 | 161.9 | 21.0 | 162.7 | 7.7 | 0.0475 | -33.4 |
| -2 | 0.0242 | -100.73 | 1.48 | 155.0 | 21.0 | 155.8 | 7.4 | 0.0475 | -35.8 |
| -3 | 0.0242 | -102.14 | 1.49 | 95.6 | 21.2 | 96.4 | 4.6 | 0.0475 | -55.8 |
| 12 | 0.0242 | -104.20 | 1.50 | 8.7 | 21.4 | 9.5 | 0.4 | 0.0475 | -85.1 |
| 13 | 0.0242 | -103.72 | 1.50 | 29.0 | 21.3 | 29.8 | 1.4 | 0.0475 | -78.2 |
| 4 | 0.0477 | -165.01 | 1.96 | 14.1 | 21.5 | -20.8 | -1.0 | 0.0467 | -58.9 |
| 5 | 0.0477 | -163.78 | 1.95 | 40.8 | 21.4 | 5.9 | 0.3 | 0.0467 | -45.4 |
| 10 | 0.0477 | -164.50 | 1.95 | 25.1 | 21.4 | -9.8 | -0.5 | 0.0467 | -53.3 |
| 11 | 0.0477 | -165.83 | 1.96 | -3.6 | 21.6 | -38.6 | -1.8 | 0.0467 | -67.8 |
| 6 | 0.1437 | -388.79 | 4.80 | 103.1 | 27.4 | 26.6 | 1.0 | 0.0476 | 44.4 |
| 7 | 0.1437 | -388.89 | 4.80 | 102.3 | 27.4 | 25.9 | 0.9 | 0.0476 | 43.9 |

| | | | | | | | | | |
|-------|--------|---------|-------|-------|------|-------|------|--------|------|
| 8 | 0.2872 | -682.95 | 10.82 | 118.6 | 38.1 | -14.4 | -0.4 | 0.0476 | 82.9 |
| 9 | 0.2872 | -682.85 | 10.82 | 119.0 | 38.1 | -14.0 | -0.4 | 0.0476 | 83.2 |
| ----- | | | | | | | 26.2 | 1.1 | |

Gd300a

T(K)= 573.86 p(MPa)= 10.43 ACp(J/K/molal**0.5)= 1543.35

Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 714.71

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.253605E+04 0.421695E+03 16.6

-.189503E-03 0.207885E-03 109.7

0.629587E-02 0.961438E-03 15.3

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 111.73 st.w.dev.= 2.58

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

-.121358E+04 0.518780E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.256766E+04 -.138283E-03 0.606206E-02 0.000000E+00 108.69

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|-------|-------------|---------------|-------|---------|-------------------|--------|--------|--------|---------|
| 9 | 0.0095 | -127.92 | 2.16 | -1274.0 | 38.4 | 6.5 | 0.2 | 0.0475 | -986.1 |
| 10 | 0.0095 | -127.79 | 2.16 | -1260.1 | 38.4 | 20.3 | 0.5 | 0.0475 | -983.8 |
| 11 | 0.0095 | -127.63 | 2.16 | -1243.7 | 38.3 | 36.8 | 1.0 | 0.0475 | -981.0 |
| 1 | 0.0242 | -188.83 | 2.60 | -1043.0 | 37.1 | 43.2 | 1.2 | 0.0475 | -966.9 |
| 2 | 0.0242 | -188.74 | 2.60 | -1039.4 | 37.0 | 46.8 | 1.3 | 0.0475 | -965.7 |
| 3 | 0.0477 | -294.25 | 3.58 | -1209.4 | 39.2 | -149.4 | -3.8 | 0.0467 | -1071.2 |
| 4 | 0.0477 | -294.34 | 3.58 | -1211.4 | 39.3 | -151.4 | -3.9 | 0.0467 | -1072.2 |
| 5 | 0.1437 | -653.05 | 8.33 | -946.2 | 47.7 | 139.4 | 2.9 | 0.0476 | -941.7 |
| 6 | 0.1437 | -653.19 | 8.33 | -947.3 | 47.7 | 138.3 | 2.9 | 0.0476 | -942.6 |
| 7 | 0.2864 | -1089.96 | 17.74 | -761.3 | 62.7 | -59.5 | -0.9 | 0.0474 | -785.1 |
| 8 | 0.2864 | -1095.35 | 17.77 | -783.6 | 62.8 | -81.7 | -1.3 | 0.0474 | -804.2 |
| ----- | | | | | | | 111.7 | 2.6 | |

Gd300b

T(K)= 573.86 p(MPa)= 27.66 ACp(J/K/molal**0.5)= 769.98

Ms(g/mol)= 604.46 dw(kg/m3)= 746.01

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.137485E+04 0.226558E+03 16.5

0.171723E-04 0.611923E-04 356.3

0.234331E-02 0.340734E-03 14.5

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 29.07 st.w.dev.= 0.93

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

-.593626E+03 0.158724E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.138472E+04 0.249587E-04 0.230231E-02 0.000000E+00 28.81

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|--------|-------------------|-------|--------|--------|--------|
| 1 | 0.0242 | -141.10 | 2.09 | -458.8 | 29.8 | 43.2 | 1.5 | 0.0475 | -452.1 |
| -2 | 0.0242 | -138.46 | 2.07 | -347.0 | 29.5 | 155.0 | 5.3 | 0.0475 | -414.4 |
| -9 | 0.0242 | -139.08 | 2.07 | -373.6 | 29.5 | 128.4 | 4.3 | 0.0475 | -423.3 |
| -10 | 0.0242 | -138.30 | 2.07 | -340.3 | 29.4 | 161.7 | 5.5 | 0.0475 | -412.1 |

| | | | | | | | | | |
|----|--------|---------|-------|--------|------|-------|------|--------|--------|
| 3 | 0.0477 | -218.37 | 2.74 | -441.3 | 30.0 | -32.0 | -1.1 | 0.0467 | -445.5 |
| 4 | 0.0477 | -218.59 | 2.74 | -446.2 | 30.0 | -36.8 | -1.2 | 0.0467 | -447.9 |
| 11 | 0.0965 | -367.26 | 4.41 | -351.0 | 32.7 | -4.6 | -0.1 | 0.0472 | -383.2 |
| 12 | 0.0965 | -366.78 | 4.41 | -345.7 | 32.7 | 0.6 | 0.0 | 0.0472 | -379.7 |
| 13 | 0.0965 | -366.76 | 4.41 | -345.6 | 32.7 | 0.8 | 0.0 | 0.0472 | -379.6 |
| 5 | 0.1437 | -498.38 | 6.22 | -284.0 | 35.6 | 26.0 | 0.7 | 0.0476 | -324.9 |
| 6 | 0.1437 | -498.26 | 6.22 | -283.1 | 35.6 | 26.9 | 0.8 | 0.0476 | -324.2 |
| 7 | 0.2872 | -851.22 | 12.57 | -191.1 | 44.3 | -11.2 | -0.3 | 0.0476 | -227.7 |
| 8 | 0.2872 | -851.21 | 12.57 | -191.1 | 44.3 | -11.2 | -0.3 | 0.0476 | -227.7 |
| | | | | | | | | 29.1 | 0.9 |

I.3.3.4. Triflate d'ytterbium

Yb50a

T(K) = 322.67 p(MPa) = 1.90 ACp(J/K/molal**0.5)= 39.70

Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 989.03

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.535111E+03 0.127186E+02 2.4

0.127566E-03 0.132706E-04 10.4

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 10.33 st.w.dev.= 0.26

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.183315E+03 0.312225E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.538343E+03 0.130566E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 10.05

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| 1 | 0.0253 | -49.69 | 1.27 | 605.0 | 49.9 | 10.6 | 0.2 | 0.0006 | 594.7 |
| 2 | 0.0253 | -49.56 | 1.27 | 609.9 | 49.9 | 15.4 | 0.3 | 0.0006 | 599.4 |
| 3 | 0.0505 | -97.90 | 1.99 | 601.5 | 39.7 | -0.9 | 0.0 | 0.0013 | 591.3 |
| 4 | 0.0505 | -97.66 | 1.99 | 606.4 | 39.7 | 4.1 | 0.1 | 0.0013 | 596.1 |
| 5 | 0.0505 | -97.96 | 1.99 | 600.3 | 39.7 | -2.0 | -0.1 | 0.0013 | 590.2 |
| 6 | 0.1512 | -279.80 | 4.98 | 575.1 | 35.2 | -11.2 | -0.3 | 0.0036 | 566.1 |
| 7 | 0.1512 | -280.22 | 4.98 | 572.0 | 35.2 | -14.2 | -0.4 | 0.0036 | 563.1 |
| 8 | 0.3012 | -524.37 | 8.52 | 531.3 | 32.9 | 5.1 | 0.2 | 0.0066 | 524.0 |
| 9 | 0.3012 | -524.44 | 8.52 | 531.1 | 32.9 | 4.9 | 0.1 | 0.0066 | 523.7 |
| | | | | | | | | 10.3 | 0.3 |

Yb50b

T(K) = 322.84 p(MPa) = 27.95 ACp(J/K/molal**0.5)= 37.27

Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 999.96

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.531985E+03 0.963428E+01 1.8

0.114866E-03 0.928422E-05 8.1

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 6.82 st.w.dev.= 0.16

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.192236E+03 0.338849E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.534619E+03 0.117188E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 6.54

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| 1 | 0.0253 | -49.21 | 1.42 | 589.7 | 55.7 | 1.3 | 0.0 | 0.0006 | 579.9 |
| 2 | 0.0253 | -48.94 | 1.42 | 600.5 | 55.7 | 12.1 | 0.2 | 0.0006 | 590.4 |
| 3 | 0.0500 | -95.40 | 2.05 | 598.6 | 41.3 | 2.4 | 0.1 | 0.0013 | 588.7 |
| 4 | 0.0500 | -95.43 | 2.05 | 597.9 | 41.3 | 1.7 | 0.0 | 0.0013 | 588.0 |
| 5 | 0.1499 | -272.77 | 4.89 | 575.6 | 34.8 | -8.5 | -0.2 | 0.0036 | 566.8 |
| 6 | 0.1499 | -272.43 | 4.89 | 578.1 | 34.8 | -5.9 | -0.2 | 0.0036 | 569.2 |
| 7 | 0.3000 | -513.08 | 8.27 | 534.2 | 32.0 | 2.6 | 0.1 | 0.0066 | 526.9 |
| 8 | 0.3000 | -513.05 | 8.27 | 534.3 | 32.0 | 2.7 | 0.1 | 0.0066 | 527.1 |
| | | | | | | | 6.8 | 0.2 | |

Yb100a

T(K) = 374.08 p(MPa) = 1.35 ACp(J/K/molal**0.5)= 60.56

Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 958.29

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.426784E+03 0.166530E+02 3.9

0.120684E-03 0.165465E-04 13.7

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 14.25 st.w.dev.= 0.48

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.161678E+03 0.250972E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

0.429982E+03 0.123930E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 14.04

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| 1 | 0.0253 | -51.88 | 0.84 | 532.7 | 33.7 | 11.1 | 0.3 | 0.0001 | 531.9 |
| 2 | 0.0253 | -51.74 | 0.84 | 538.5 | 33.7 | 16.9 | 0.5 | 0.0001 | 537.7 |
| 3 | 0.0253 | -51.73 | 0.84 | 538.7 | 33.7 | 17.1 | 0.5 | 0.0001 | 537.8 |
| 4 | 0.0499 | -100.63 | 1.46 | 536.5 | 30.0 | -1.1 | 0.0 | 0.0001 | 535.6 |
| 5 | 0.0499 | -100.83 | 1.46 | 532.4 | 30.0 | -5.2 | -0.2 | 0.0001 | 531.5 |
| 6 | 0.0499 | -100.74 | 1.46 | 534.2 | 30.0 | -3.4 | -0.1 | 0.0001 | 533.3 |
| 7 | 0.1505 | -288.82 | 3.83 | 517.2 | 27.8 | -13.2 | -0.5 | 0.0003 | 516.4 |
| 8 | 0.1505 | -288.80 | 3.83 | 517.3 | 27.8 | -13.1 | -0.5 | 0.0003 | 516.6 |
| 9 | 0.1505 | -289.19 | 3.83 | 514.5 | 27.8 | -15.9 | -0.6 | 0.0003 | 513.7 |
| 10 | 0.3000 | -539.73 | 6.45 | 481.4 | 25.4 | 16.8 | 0.7 | 0.0006 | 480.7 |
| -11 | 0.3000 | -513.30 | 6.39 | 585.8 | 25.2 | 121.3 | 4.8 | 0.0006 | 585.0 |
| -12 | 0.3000 | -511.70 | 6.39 | 592.2 | 25.2 | 127.6 | 5.1 | 0.0006 | 591.3 |
| | | | | | | | 14.2 | 0.5 | |

Yb100b

T(K) = 374.22 p(MPa) = 28.43 ACp(J/K/molal**0.5)= 54.94

Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 970.43

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

0.429657E+03 0.161657E+02 3.8

0.103209E-03 0.123315E-04 11.9

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 15.58 st.w.dev.= 0.32

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.169541E+03 0.186935E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08
 param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
 0.435650E+03 0.107290E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 14.88

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| -9 | 0.0100 | -19.69 | 0.76 | 609.6 | 74.5 | 116.4 | 1.6 | 0.0003 | 598.6 |
| 10 | 0.0100 | -20.57 | 0.76 | 520.9 | 74.5 | 27.7 | 0.4 | 0.0003 | 512.1 |
| 1 | 0.0253 | -51.79 | 1.15 | 509.9 | 45.1 | -6.8 | -0.2 | 0.0006 | 501.6 |
| 2 | 0.0253 | -51.15 | 1.15 | 535.9 | 45.0 | 19.1 | 0.4 | 0.0006 | 526.9 |
| 3 | 0.0500 | -100.33 | 1.94 | 521.0 | 39.0 | -11.4 | -0.3 | 0.0013 | 512.4 |
| 4 | 0.0500 | -99.34 | 1.94 | 541.5 | 39.0 | 9.1 | 0.2 | 0.0013 | 532.4 |
| 5 | 0.1499 | -283.88 | 5.00 | 518.6 | 35.6 | -11.7 | -0.3 | 0.0036 | 510.6 |
| 6 | 0.1499 | -283.86 | 5.00 | 518.8 | 35.6 | -11.5 | -0.3 | 0.0036 | 510.8 |
| 7 | 0.3000 | -532.46 | 8.40 | 481.5 | 32.5 | 4.6 | 0.1 | 0.0066 | 474.9 |
| 8 | 0.3000 | -532.47 | 8.40 | 481.5 | 32.5 | 4.6 | 0.1 | 0.0066 | 474.9 |
| | | | | | | | 15.6 | 0.3 | |

Yb150a

T(K)= 424.01 p(MPa)= 10.67 ACp(J/K/molal**0.5)= 94.16
 Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 921.93
correlation equation Pitzer
 param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
 0.205333E+03 0.380000E+02 18.5
 0.115719E-03 0.217181E-04 18.8
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 0.000000E+00 0.000000E+00 0.0
 st.dev. (J/K/mol)= 35.46 st.w.dev.= 0.82
param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid
 0.113484E+03 0.180931E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08
 param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
 0.211353E+03 0.119258E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 35.20

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| 1 | 0.0253 | -55.57 | 1.18 | 434.0 | 46.2 | 74.4 | 1.6 | 0.0006 | 426.2 |
| 2 | 0.0253 | -56.47 | 1.18 | 398.0 | 46.3 | 38.4 | 0.8 | 0.0006 | 391.1 |
| 9 | 0.0253 | -57.46 | 1.18 | 358.2 | 46.4 | -1.4 | 0.0 | 0.0006 | 352.3 |
| 3 | 0.0500 | -111.98 | 2.10 | 356.6 | 42.3 | -34.7 | -0.8 | 0.0013 | 350.7 |
| 4 | 0.0500 | -110.66 | 2.10 | 383.9 | 42.2 | -7.4 | -0.2 | 0.0013 | 377.3 |
| 5 | 0.1499 | -312.38 | 5.50 | 386.4 | 39.2 | -21.1 | -0.5 | 0.0036 | 380.2 |
| 6 | 0.1499 | -314.24 | 5.51 | 372.8 | 39.3 | -34.7 | -0.9 | 0.0036 | 367.0 |
| 10 | 0.1499 | -313.69 | 5.51 | 376.8 | 39.2 | -30.7 | -0.8 | 0.0036 | 370.9 |
| 7 | 0.3000 | -581.97 | 9.20 | 361.1 | 35.6 | 15.5 | 0.4 | 0.0066 | 356.0 |
| 8 | 0.3000 | -584.39 | 9.21 | 351.5 | 35.6 | 5.9 | 0.2 | 0.0066 | 346.6 |
| 11 | 0.3000 | -582.41 | 9.20 | 359.4 | 35.6 | 13.7 | 0.4 | 0.0066 | 354.2 |
| | | | | | | | 35.5 | 0.8 | |

Yb150b

T(K)= 423.98 p(MPa)= 28.40 ACp(J/K/molal**0.5)= 85.25
 Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 931.34
correlation equation Pitzer
 param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
 0.245832E+03 0.302246E+02 12.3
 0.102596E-03 0.185408E-04 18.1

```

0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(J/K/mol)= 52.70      st.w.dev.= 0.64
param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid
0.131935E+03 0.225201E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08
param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
0.270087E+03 0.115595E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 48.91

```

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| 1 | 0.0100 | -22.99 | 0.96 | 321.9 | 94.4 | -24.5 | -0.3 | 0.0003 | 317.2 |
| 2 | 0.0100 | -21.77 | 0.96 | 444.7 | 94.3 | 98.2 | 1.0 | 0.0003 | 436.9 |
| 12 | 0.0100 | -21.52 | 0.96 | 470.1 | 94.3 | 123.6 | 1.3 | 0.0003 | 461.7 |
| 3 | 0.0253 | -56.31 | 1.34 | 373.1 | 52.6 | -13.0 | -0.2 | 0.0006 | 367.2 |
| 4 | 0.0253 | -55.42 | 1.34 | 408.6 | 52.5 | 22.6 | 0.4 | 0.0006 | 401.9 |
| 5 | 0.0500 | -108.75 | 2.16 | 391.9 | 43.4 | -23.3 | -0.5 | 0.0013 | 385.6 |
| 6 | 0.0500 | -107.46 | 2.15 | 418.4 | 43.3 | 3.3 | 0.1 | 0.0013 | 411.5 |
| 11 | 0.0500 | -107.84 | 2.16 | 410.6 | 43.4 | -4.6 | -0.1 | 0.0013 | 403.8 |
| 7 | 0.1499 | -304.98 | 5.37 | 409.0 | 38.3 | -22.8 | -0.6 | 0.0036 | 402.7 |
| 8 | 0.1499 | -304.26 | 5.37 | 414.3 | 38.3 | -17.6 | -0.5 | 0.0036 | 407.8 |
| 9 | 0.3000 | -567.72 | 8.82 | 386.2 | 34.1 | 7.4 | 0.2 | 0.0066 | 380.9 |
| 10 | 0.3000 | -567.09 | 8.81 | 388.7 | 34.1 | 9.9 | 0.3 | 0.0066 | 383.4 |
| | | | | | | 52.7 | 0.6 | | |

Yb200a

```

T(K)= 473.23 p(MPa)= 2.90 ACp(J/K/molal**0.5)= 185.47
Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 865.68
correlation equation Pitzer
param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.
-.203440E+03      0.427981E+02      21.0
0.151396E-03      0.186789E-04      12.3
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
0.000000E+00      0.000000E+00      0.0
st.dev.(J/K/mol)= 59.02      st.w.dev.= 1.25
param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid
0.433891E+01 0.193811E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08
param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit
-.171145E+03 0.165077E-03 0.000000E+00 0.000000E+00 53.84

```

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| 13 | 0.0106 | -28.24 | 0.66 | 107.1 | 61.6 | 83.3 | 1.4 | 0.0001 | 105.7 |
| 14 | 0.0106 | -28.01 | 0.66 | 129.0 | 61.5 | 105.2 | 1.7 | 0.0001 | 127.3 |
| 15 | 0.0106 | -28.35 | 0.66 | 96.6 | 61.6 | 72.8 | 1.2 | 0.0001 | 95.3 |
| 16 | 0.0106 | -28.11 | 0.66 | 119.5 | 61.5 | 95.7 | 1.6 | 0.0001 | 117.9 |
| 1 | 0.0252 | -65.62 | 1.07 | 142.9 | 42.5 | 33.9 | 0.8 | 0.0004 | 141.0 |
| 2 | 0.0252 | -65.73 | 1.07 | 138.5 | 42.6 | 29.6 | 0.7 | 0.0004 | 136.7 |
| 3 | 0.0499 | -127.39 | 1.87 | 155.9 | 38.1 | -24.3 | -0.6 | 0.0007 | 153.9 |
| 4 | 0.0499 | -127.51 | 1.87 | 153.5 | 38.1 | -26.7 | -0.7 | 0.0007 | 151.5 |
| 5 | 0.0499 | -127.54 | 1.87 | 152.8 | 38.1 | -27.4 | -0.7 | 0.0007 | 150.9 |
| 6 | 0.1494 | -355.81 | 4.73 | 187.0 | 34.1 | -60.7 | -1.8 | 0.0019 | 184.8 |
| 7 | 0.1494 | -355.89 | 4.73 | 186.4 | 34.1 | -61.3 | -1.8 | 0.0019 | 184.2 |
| 8 | 0.1494 | -355.70 | 4.72 | 187.8 | 34.1 | -59.9 | -1.8 | 0.0019 | 185.6 |
| 9 | 0.2986 | -652.81 | 7.41 | 196.4 | 29.1 | 16.6 | 0.6 | 0.0036 | 194.3 |
| 10 | 0.2986 | -652.78 | 7.41 | 196.6 | 29.1 | 16.7 | 0.6 | 0.0036 | 194.4 |
| 11 | 0.2986 | -652.54 | 7.41 | 197.5 | 29.1 | 17.7 | 0.6 | 0.0036 | 195.4 |
| 12 | 0.2986 | -652.57 | 7.41 | 197.4 | 29.1 | 17.5 | 0.6 | 0.0036 | 195.2 |

59.0 1.3

Yb200b**T(K) = 474.20 p(MPa) = 28.54** ACp(J/K/molal**0.5)= 146.58

Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 882.60

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.141977E+03 0.159236E+02 11.2

0.956756E-04 0.790645E-05 8.3

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 18.26 st.w.dev.= 0.44

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

0.255181E+02 0.446403E-05 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.139179E+03 0.972947E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 18.12

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|-------|-------------------|-------|--------|--------|-------|
| 9 | 0.0250 | -64.01 | 1.13 | 112.8 | 45.3 | 1.9 | 0.0 | 0.0003 | 111.6 |
| 10 | 0.0250 | -64.50 | 1.13 | 93.0 | 45.4 | -17.9 | -0.4 | 0.0003 | 92.1 |
| 1 | 0.0252 | -63.38 | 1.13 | 157.3 | 45.1 | 45.8 | 1.0 | 0.0004 | 155.5 |
| 2 | 0.0252 | -64.38 | 1.14 | 117.2 | 45.2 | 5.7 | 0.1 | 0.0004 | 116.0 |
| 3 | 0.0499 | -122.53 | 1.85 | 180.5 | 37.8 | 6.2 | 0.2 | 0.0007 | 178.5 |
| 4 | 0.0503 | -123.37 | 1.87 | 185.9 | 37.7 | 10.7 | 0.3 | 0.0007 | 183.8 |
| 11 | 0.0503 | -124.59 | 1.87 | 160.9 | 37.8 | -14.2 | -0.4 | 0.0007 | 159.1 |
| 12 | 0.0503 | -124.18 | 1.87 | 169.5 | 37.8 | -5.7 | -0.2 | 0.0007 | 167.6 |
| 5 | 0.1494 | -338.10 | 4.47 | 240.6 | 32.3 | -13.3 | -0.4 | 0.0019 | 237.9 |
| 6 | 0.1494 | -338.54 | 4.48 | 237.4 | 32.3 | -16.6 | -0.5 | 0.0019 | 234.7 |
| 7 | 0.3000 | -624.19 | 6.79 | 244.1 | 26.5 | 4.9 | 0.2 | 0.0036 | 241.6 |
| 8 | 0.3000 | -624.34 | 6.79 | 243.5 | 26.5 | 4.3 | 0.2 | 0.0036 | 241.0 |

18.3 0.4

Yb250a**T(K) = 524.20 p(MPa) = 10.49** ACp(J/K/molal**0.5)= 396.76

Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 804.83

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.745782E+03 0.172393E+03 23.1

0.592747E-05 0.797344E-04 1345.2

0.134681E-02 0.394895E-03 29.3

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 29.34 st.w.dev.= 0.98

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

-.234967E+03 0.145940E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.728951E+03 -.155343E-04 0.145225E-02 0.000000E+00 28.14

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|------|--------|-------------------|-------|--------|--------|--------|
| 1 | 0.0238 | -116.53 | 1.78 | -272.9 | 25.5 | 2.8 | 0.1 | 0.0474 | -198.6 |
| 2 | 0.0238 | -117.26 | 1.78 | -304.1 | 25.5 | -28.5 | -1.1 | 0.0474 | -209.1 |
| 9 | 0.0238 | -117.06 | 1.78 | -295.9 | 25.5 | -20.2 | -0.8 | 0.0474 | -206.3 |
| 3 | 0.0477 | -185.44 | 2.36 | -180.7 | 25.7 | 31.3 | 1.2 | 0.0476 | -171.0 |
| 4 | 0.0477 | -185.57 | 2.36 | -183.6 | 25.7 | 28.5 | 1.1 | 0.0476 | -172.4 |

| | | | | | | | | | |
|----|--------|---------|-------|--------|------|-------|------|--------|--------|
| 10 | 0.0477 | -186.23 | 2.36 | -197.9 | 25.7 | 14.2 | 0.6 | 0.0476 | -179.6 |
| 5 | 0.1431 | -449.77 | 5.94 | -178.3 | 34.1 | -53.5 | -1.6 | 0.0476 | -174.1 |
| 6 | 0.1431 | -444.09 | 5.91 | -134.8 | 33.9 | -9.9 | -0.3 | 0.0476 | -141.4 |
| 11 | 0.1431 | -443.33 | 5.90 | -129.0 | 33.9 | -4.1 | -0.1 | 0.0476 | -137.0 |
| 7 | 0.2864 | -756.06 | 13.48 | -8.6 | 47.9 | 19.1 | 0.4 | 0.0475 | -30.4 |
| 8 | 0.2864 | -756.32 | 13.49 | -9.7 | 47.9 | 18.0 | 0.4 | 0.0475 | -31.3 |

29.3 1.0

Yb250b

T(K)= 523.97 p(MPa)= 28.46 ACp(J/K/molal**0.5)= 290.98

Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 823.17

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.489832E+03 0.174519E+03 35.6

0.111975E-03 0.902272E-04 80.6

0.439862E-03 0.450390E-03 102.4

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 31.99 st.w.dev.= 1.20

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

-.192833E+03 -.166203E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.466772E+03 0.817950E-04 0.589574E-03 0.000000E+00 30.05

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|-------|-------|-------------------|-------|--------|--------|--------|
| 1 | 0.0238 | -107.28 | 1.60 | -97.5 | 22.9 | -27.3 | -1.2 | 0.0474 | -121.1 |
| 2 | 0.0238 | -106.52 | 1.59 | -65.1 | 22.9 | 5.2 | 0.2 | 0.0474 | -110.3 |
| 10 | 0.0238 | -106.88 | 1.60 | -80.3 | 22.9 | -10.0 | -0.4 | 0.0474 | -115.3 |
| 11 | 0.0238 | -107.18 | 1.60 | -93.4 | 22.9 | -23.1 | -1.0 | 0.0474 | -119.7 |
| 3 | 0.0477 | -167.52 | 2.09 | 42.5 | 22.7 | 29.7 | 1.3 | 0.0476 | -45.1 |
| 4 | 0.0477 | -167.47 | 2.09 | 43.6 | 22.7 | 30.7 | 1.4 | 0.0476 | -44.6 |
| 9 | 0.0477 | -167.68 | 2.09 | 39.0 | 22.7 | 26.2 | 1.2 | 0.0476 | -46.8 |
| 5 | 0.1431 | -401.59 | 5.28 | 61.1 | 30.3 | -39.8 | -1.3 | 0.0476 | 12.7 |
| 6 | 0.1431 | -401.61 | 5.28 | 60.9 | 30.3 | -40.0 | -1.3 | 0.0476 | 12.6 |
| 7 | 0.2867 | -701.60 | 12.41 | 99.8 | 44.0 | 23.8 | 0.5 | 0.0477 | 66.6 |
| 8 | 0.2867 | -701.84 | 12.41 | 98.8 | 44.0 | 22.8 | 0.5 | 0.0477 | 65.7 |

32.0 1.2

Yb300a

T(K)= 573.87 p(MPa)= 10.43 ACp(J/K/molal**0.5)= 1543.66

Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 714.70

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.249429E+04 0.357227E+03 14.3

-.229024E-03 0.161552E-03 70.5

0.648005E-02 0.736887E-03 11.4

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 84.54 st.w.dev.= 1.71

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

-.121358E+04 0.518780E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.251621E+04 -.185196E-03 0.628537E-02 0.000000E+00 80.47

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|-------|---------|-------------------|--------|--------|--------|---------|
| 9 | 0.0095 | -127.67 | 2.36 | -1228.1 | 42.1 | 26.6 | 0.6 | 0.0472 | -978.9 |
| 10 | 0.0095 | -127.73 | 2.36 | -1235.0 | 42.1 | 19.6 | 0.5 | 0.0472 | -980.1 |
| 11 | 0.0095 | -127.61 | 2.36 | -1221.7 | 42.1 | 32.9 | 0.8 | 0.0472 | -977.9 |
| -1 | 0.0238 | -196.36 | 2.88 | -1352.6 | 41.3 | -278.0 | -6.7 | 0.0474 | -1070.1 |
| -2 | 0.0238 | -196.35 | 2.88 | -1352.3 | 41.3 | -277.7 | -6.7 | 0.0474 | -1070.0 |
| 3 | 0.0477 | -296.40 | 3.86 | -1142.9 | 42.1 | -83.3 | -2.0 | 0.0476 | -1035.5 |
| 4 | 0.0477 | -296.43 | 3.86 | -1143.7 | 42.1 | -84.1 | -2.0 | 0.0476 | -1035.9 |
| 5 | 0.1431 | -666.73 | 9.27 | -988.2 | 53.3 | 101.7 | 1.9 | 0.0476 | -973.2 |
| 6 | 0.1431 | -666.81 | 9.27 | -988.9 | 53.3 | 101.1 | 1.9 | 0.0476 | -973.7 |
| 7 | 0.2864 | -1095.97 | 20.28 | -713.5 | 72.0 | -54.7 | -0.8 | 0.0475 | -744.0 |
| 8 | 0.2864 | -1096.33 | 20.28 | -715.0 | 72.0 | -56.2 | -0.8 | 0.0475 | -745.3 |
| | | | | | | | 84.5 | 1.7 | |

Yb300b

T(K)= 573.85 p(MPa)= 27.46 ACp(J/K/molal**0.5)= 774.56

Ms(g/mol)= 620.25 dw(kg/m3)= 745.72

correlation equation Pitzer

param. Cp0,B0,B1,C / dev.param. / dev.param.perc.

-.155230E+04 0.134812E+03 8.7

0.950154E-04 0.491071E-04 51.7

0.186910E-02 0.245124E-03 13.1

0.000000E+00 0.000000E+00 0.0

st.dev.(J/K/mol)= 27.91 st.w.dev.= 0.78

param. Cp0,B1,B0,C,Mass mol acid

-.593626E+03 0.158724E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 150.08

param. Cp0,B1,B0,C st.dev. obtained by unweighted fit

-.154256E+04 0.859247E-04 0.191462E-02 0.000000E+00 27.62

| N.e. | m mol/kg | dCp J/K/kg | erCp | Cpap | erCpap J/K/mol | dCpap | dCpapw | mAc | Cpapt |
|------|-------------|---------------|-------|--------|-------------------|-------|--------|--------|--------|
| 1 | 0.0238 | -144.49 | 2.19 | -580.8 | 31.4 | 9.1 | 0.3 | 0.0474 | -492.3 |
| 2 | 0.0238 | -144.54 | 2.19 | -582.8 | 31.4 | 7.1 | 0.2 | 0.0474 | -493.0 |
| 3 | 0.0238 | -145.50 | 2.20 | -624.1 | 31.6 | -34.1 | -1.1 | 0.0474 | -506.8 |
| 4 | 0.0477 | -223.08 | 2.89 | -444.3 | 31.4 | 4.0 | 0.1 | 0.0476 | -446.0 |
| 5 | 0.0477 | -223.13 | 2.89 | -445.4 | 31.4 | 2.9 | 0.1 | 0.0476 | -446.5 |
| 11 | 0.0477 | -224.16 | 2.90 | -467.9 | 31.5 | -19.6 | -0.6 | 0.0476 | -457.8 |
| 12 | 0.0477 | -222.13 | 2.88 | -423.5 | 31.4 | 24.7 | 0.8 | 0.0476 | -435.6 |
| 10 | 0.0969 | -372.81 | 4.73 | -309.7 | 34.8 | 30.4 | 0.9 | 0.0482 | -355.2 |
| 13 | 0.0969 | -375.49 | 4.75 | -339.2 | 35.0 | 0.8 | 0.0 | 0.0482 | -374.9 |
| 14 | 0.0969 | -372.64 | 4.73 | -307.8 | 34.8 | 32.2 | 0.9 | 0.0482 | -354.0 |
| 6 | 0.1431 | -513.84 | 6.83 | -339.5 | 39.3 | -44.7 | -1.1 | 0.0476 | -366.5 |
| 7 | 0.1431 | -513.70 | 6.83 | -338.4 | 39.2 | -43.6 | -1.1 | 0.0476 | -365.7 |
| 8 | 0.2867 | -871.89 | 14.68 | -210.4 | 52.0 | 13.9 | 0.3 | 0.0477 | -244.2 |
| 9 | 0.2867 | -871.86 | 14.68 | -210.3 | 52.0 | 14.0 | 0.3 | 0.0477 | -244.2 |
| | | | | | | | 27.9 | 0.8 | |

Résumé

Les propriétés thermodynamiques standard (*PTS*) des lanthanides (Ln^{3+}) sont nécessaires pour prévoir leur transport dans les fluides hydrothermaux.

De nouvelles *PTS* (volumes et capacités calorifiques molaires apparentes) des Ln^{3+} ont été déterminées jusqu'à 300°C et 300 bars à l'aide d'un densimètre à tube vibrant et d'un calorimètre différentiel à écoulement, en utilisant des solutions de triflates de (La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+}). L'anion triflate (CF_3SO_3), stable à haute température, ne complexe pas avec Ln^{3+} . Les *PTS* de HCF_3SO_3 et de $NaCF_3SO_3$ sont mesurées pour obtenir les *PTS* de CF_3SO_3 .

D'autre part la solubilité du pôle pur de la monazite ($NdPO_4$) étudiée entre 300°C et 800°C, à 2 kbars, dans H_2O et $H_2O+NaCl$, par perte de masse et par dilution isotopique, est prograde pour des pH neutres. L'étude de la spéciation de Nd^{3+} à 650°C et à 300°C, à 2 kbars, montre que seules les espèces hydroxylées sont présentes.

Ces données permettent la révision des paramètres de Ln^{3+} dans le modèle HKF.

Abstract

Lanthanides in geological fluids: experimental study of standard thermodynamic properties and of solubilities.

Standard thermodynamic properties (*STP*) of lanthanides (Ln^{3+}) are necessary to predict their transport in hydrothermal fluids.

New *STP* (apparent molal volumes and heat capacities) of Ln^{3+} are determined with dilute (La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+}) triflates solutions, up to 300°C and 300 bars, using a vibrating tube flow densimeter and a differential heat flow calorimeter.

The triflate anion (CF_3SO_3), stable at high temperature, doesn't form complexes with Ln^{3+} . The *STP* of HCF_3SO_3 and $NaCF_3SO_3$ are measured in order to get the *STP* of CF_3SO_3 .

The solubility of the *Nd*-pure pole of monazite ($NdPO_4$) studied between 300 and 800°C at 2 kbars in H_2O and $H_2O+NaCl$ using weight loss and isotope dilution methods, is prograde for neutral pH. The study of Nd^{3+} speciation at 650°C and 300°C, 2 kbars, shows that only hydroxylated species are present.

These data allow the revision of Ln^{3+} parameters in the HKF model.

Discipline : Chimie-Physique, Géochimie.

Mots-clés : Lanthanide, Terres Rares, Monazite ($NdPO_4$), Propriété thermodynamique standard, Volume (V), Capacité calorifique (Cp), Solubilité, Spéciation.